

平成 21 年 5 月 7 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19510120
 研究課題名（和文） 固相と液相のナノサイズ複合化による赤外線応答性フォトクロミック材料の開発
 研究課題名（英文） Infrared responsive photochromism in a solid-liquid compound with nano-structure
 研究代表者
 斉藤 光徳 (SAITO MITSUNORI)
 龍谷大学・理工学部・教授
 研究者番号：60205680

研究成果の概要： フォトクロミック反応を示すスピロベンゾピランおよびジアリルエテンの溶液を、多孔質のセラミックまたはポリマーの直径 50～200nm の微細孔に封入して、ミクロには流動性の液体として機能し、マクロには取り扱いやすい固体となる可変色複合材料を作製した。さらに、イッテルビウム、エルビウムなどの希土類元素を含有するアップコンバージョン微粒子との複合化によって、波長 940nm の赤外線に変色するポリマー材料を作製した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：フォトクロミズム、複合材料、アップコンバージョン、赤外線、多孔質マトリクス、ナノ構造、ポリマー、陽極酸化アルミナ

1. 研究開始当初の背景

(1) フォトクロミック色素は溶液や薄膜状態で使用されることが多いが、通信や計測に用いる光制御デバイスを開発するには、バルク状の固体にすることが望まれる。しかし、フォトクロミズムは分子構造の変化をとまなうので、自由空間の小さい固体マトリクス中に色素を分散させると反応が起こりにくくなり、応答速度や量子収率の低下を招くことが問題となっていた。

(2) フォトクロミズムには紫外線や可視光が必要とされ、光子エネルギーの小さい赤外線では反応を誘起できない。このため、光フ

ァイバ通信や無線 LAN で用いられる赤外線信号で他の信号を制御するようなデバイスには、フォトクロミズムを利用することができなかった。

2. 研究の目的

(1) ナノサイズの微細孔を持つ多孔質マトリクスとフォトクロミック溶液を組み合わせ、ミクロには流動性のある液体として振舞い、マクロには固体として扱える複合材料を作製することを目的とした。

(2) 赤外線を可視光に変換するアップコンバージョン材料をフォトクロミック色素と混

合することにより、赤外線照射でフォトクロミック反応が起こる複合材料を作製することも目的とした。

3. 研究の方法

(1) フォトクロミック溶液を封入するための多孔質マトリクスには次のような性質が求められる。

均質な光学特性を得るために、光波長より十分小さい空孔を持つこと。

液体を浸透させるために、空孔は閉じておらず貫通していること。

液体と化学反応を起こしたり、光学特性に変化を与えたりしないこと。

紫外から近赤外に至る広い波長範囲で透明性が高いこと。

様々な多孔質セラミックスやポリマーの中から、この条件を満たす素材を探し出し、各種の有機溶媒に溶かしたスピロピランやジアリルエテンなどのフォトクロミック色素を封入して光学特性を調べた。

(2) アップコンバージョン機能を持つエルビウムやイットリウムなどの希土類元素をドーピングしたセラミック微粒子やガラスで、赤外線の可視光への変換特性を評価した。そして、これらのアップコンバージョン材料をスピロベンゾピランと組み合わせて、可視光域での光透過率が、赤外線照射によってどのように変化するか調べた。

4. 研究成果

(1) 代表的なフォトクロミック色素のひとつであるスピロベンゾピランを用いて、固体-液体複合材料を作製した。色素溶液を保持する多孔質マトリクスの材料として、陽極酸化アルミナ、極性および非極性のポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリカーボネートを用いた。図 1 に示すように、これらの素材には 50~200nm の微細孔があいており、この中にスピロベンゾピランのトルエン溶液を封入した。トルエン溶液は通常は無色透明であるが、紫外線 (波長 365nm の水銀ランプ) を照射すると、フォトクロミック反応によって図 2(a) のように波長 600nm を中心とする吸収ピークが現れ青色に着色する。本研究の実験で

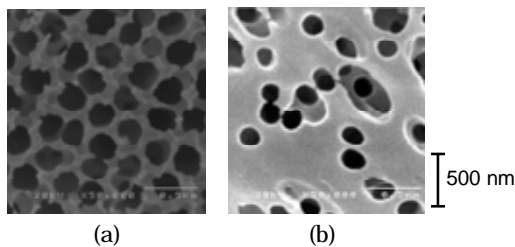


図 1 (a) 陽極酸化アルミナと、(b)ポリカーボネートの電子顕微鏡写真。

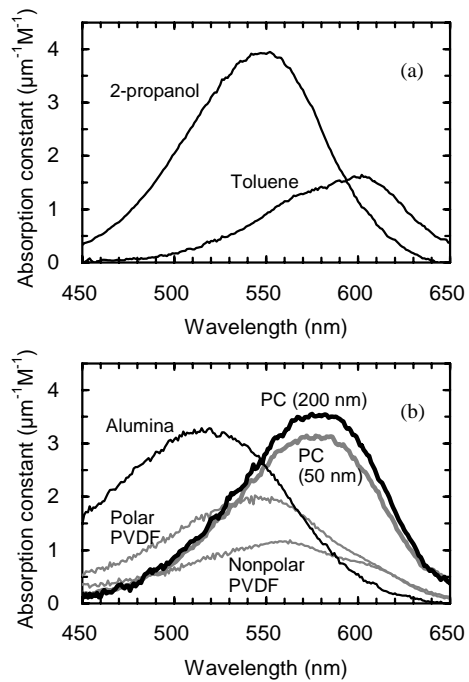


図 2 (a) スピロベンゾピランのトルエン溶液と 2-プロパノール溶液に紫外線を照射した時の吸収スペクトル。(b) この溶液を、陽極酸化アルミナ、極性・非極性ポリフッ化ビニリデン、ポリカーボネートのナノホールに封入した時の吸収スペクトル。

は、この溶液の色すなわち吸収帯の波長が、図 2(b) のようにマトリクスによって変わることが明らかになった。例えば、アルミナに封入した色素溶液では 520nm に吸収ピークが現れて赤色を呈した。ポリフッ化ビニリデンでは、波長 550~560nm にピークが現れ、同じ材質でも極性によって若干ピーク波長が変化した。ポリカーボネートの場合は 580nm にピークが現れ、紫色を呈した。このように、ナノメートルサイズの微細孔中に封入することによって、元の溶液とは明らかに違った特性が見られ、色素がマトリクスの影響を強く受けることが分かった。また、通常の溶液は紫外線の照射を止めると 5 秒程度で着色状態から透明状態に戻る (熱的緩和) のに対し、アルミナの微細孔中では 1 時間以上も着色状態が保たれるという現象も見られた。

表 1 は、これらの実験結果をまとめたものである。マトリクスの極性が強くなるほど吸収波長が短波長側に移動し、応答速度も遅くなる傾向が顕著に見られる。このような傾向は溶媒を変えた時にも見られ、トルエンよりも極性の強い 2-プロパノールを溶媒とした時には、図 2(a) に示すように、550nm 付近に吸収ピークが現れて応答速度も遅くなった。

ポリカーボネートでは 50、100、200nm と孔の大きさが異なる試料で実験を行ったが、

表 1 様々なマトリクス中でのスピロベンゾピランの吸収ピーク波長、および着色・脱色反応の時定数。

マトリクス	吸収波長	時定数	
		着色	脱色
アルミナ-トルエン	520 nm	23 s	1000 s
2-プロパノール (自由空間)	550 nm	60 s	500 s
極性 PVDF-トルエン	550 nm	11 s	30 s
非極性 PVDF-トルエン	560 nm	7 s	20 s
ポリカーボネート-トルエン	580 nm	7 s	15 s
トルエン (自由空間)	600 nm	5 s	5 s

応答速度がやや遅くなる程度で、吸収波長には違いは見られなかった。このことから、微細孔中のフォトクロミック反応では、自由空間が狭くなることよりもマトリクスとの接触面積が増大することの方が大きく影響することが分かった。ジアリルエテンのトルエン溶液でも同様の実験を行い、極性の弱いポリカーボネートのナノホール中では、溶液状態とほぼ同じ光学特性が得られることを確認した。

作製した様々な固液複合材料のうち、最も安定なフォトクロミック特性が得られたポリカーボネートとトルエン溶液の組み合わせで、可変回折格子を形成する実験を行った。最初に水銀ランプの紫外線を照射して試料全体を着色させた後、緑色レーザー (Nd:YAG レーザの第 2 高調波、波長 532nm) の二光束干渉縞を照射して周期的に脱色した。その部分に He-Ne レーザ光を通すと、図 3 のようにビームが回折されるのが確認できた。同様の実験を通常のガラスセルに入れた溶液で行った際には、液体の流動で格子パターンが崩れてしまうため、周期 100 μ m 以下の回折格子を形成することはできなかったが、今回の複合材料では液体がナノホール中に閉じ込められているので、周期 8 μ m までの格子を形成することができた。また、紫外線を再度照射して全体を着色することで、書き込んだ格子パターンを消去することができ、新たに別の緑色レーザーの干渉縞を照射することによって、周期の異なる回折格子を形成することもできた。



図 3 緑色レーザーの干渉縞で形成した回折格子を通過した He-Ne レーザ光の回折像。

(2) 通常は紫外線または可視光でしか起こらないフォトクロミック反応を、赤外線で引き起こすため、スピロベンゾピランとアップコンバージョン微粒子を混合した複合ポリマーを作製した。マトリクスとなるポリマーには、常温で容易に固化し、透明性の高い光硬化性アクリルを使用した。まずアクリルの原液とフォトクロミック溶液を混合し、アップコンバージョン微粒子を均一に分散させた後、青色ランプ光を照射することにより固化させた。

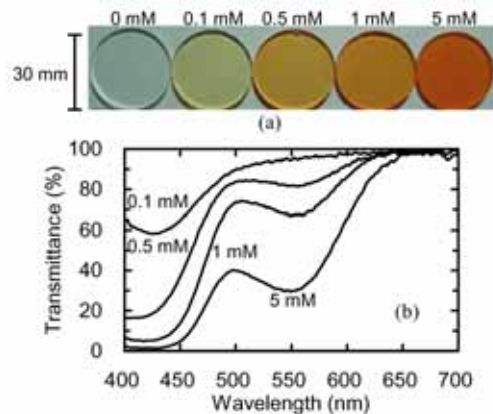


図 4 様々な濃度のスピロベンゾピランを含有するアクリルの (a) 写真と、(b) その透過スペクトル。

図 4(a)は、スピロベンゾピランだけを混合したアクリルの写真である。透明なアクリル (左端)中に高濃度の色素を混入させると、紫外線を照射しなくても橙色または赤色に着色した。図 4(b)はこれらの試料の透過スペクトルを示しており、波長 550nm を中心とする吸収帯が見られる。この吸収帯は、紫外線を照射するとさらに強くなり、550nm 付近の緑色光を照射すると弱くなって脱色が起こった。

赤外線を可視光に変換するため、イッテルビウムとエルビウムを共添加したアップコンバージョン微粒子を用いた。この微粒子を分散させたアクリルに波長 940nm のレーザー光を照射すると、図 5(a)のように可視域での発光が観察された。発光スペクトルには、530 ~ 550nm 付近と 660nm 付近にピークが現れ、強い緑色光の他に赤色光も発光していることが分かった。イッテルビウムとエルビウムのエネルギー準位から、図 5(b)のように赤外線光子を 2 個吸収して可視光を放出していると考えられる。530 ~ 550nm の発光がスピロベンゾピランの吸収ピークと一致しているので、効率よくフォトクロミズムを誘起できる。図 5(c)は、赤外レーザーのパワーと緑色発光強度の関係を示している。

スピロベンゾピランの濃度を 0.5mol/l、ア

アップコンバージョン微粒子の濃度を 10kg/m^3 とした試料について、着色と脱色の実験を行った。水銀ランプでパワー密度 0.06mW/mm^2 の紫外線を試料全体に照射すると、図 6(a) のように 550nm の吸収帯が生じて約 2 分で飽和した。紫外線の照射を止めても着色状態はしばらく続き、図 6(b) のように 1 日以上経てようやく脱色した。次に、紫外線で再び着色した試料に、波長 940nm の半導体レーザー光を照射すると、レーザービームが当たった所だけ脱色するのが見られた。図 7 には、レーザーパワーを $250\sim 800\text{mW}$ にしたときの脱色過程と、試料の写真を示す。この結果は、光通信などで使われる赤外線で可視光の透過を制御できることを示している。

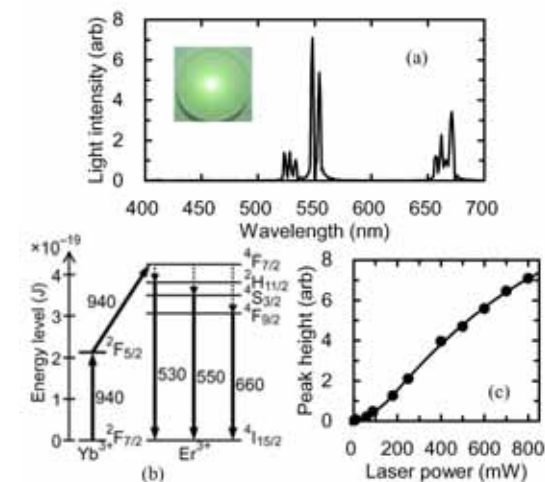


図 5 (a) アップコンバージョン微粒子を分散させたアクリルが、赤外レーザービームの照射で発光している様子と発光スペクトル。(b) アップコンバージョン発光のメカニズムを示すエネルギー準位図。(c) 赤外レーザー光の強度と緑色発光強度の関係。

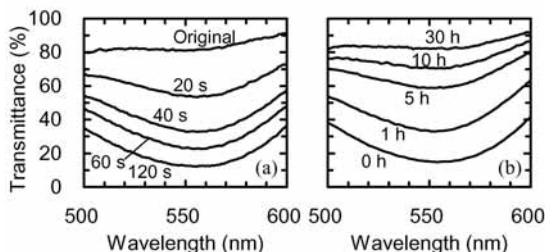


図 6 (a) 作製した複合材料を紫外線で着色した時の透過スペクトルの変化と、(b) 熱的緩和による自然脱色時のスペクトル変化。

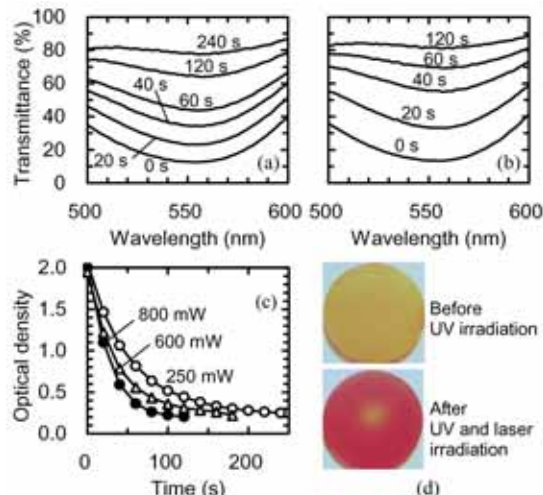


図 7 (a) 250mW または (b) 800mW の赤外レーザービームを照射したときの透過スペクトル変化。(c) 吸収ピーク波長における光学濃度の時間変化。(d) 紫外線と赤外線を照射する前後の試料の写真。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

M. Saito, K. Yasukawa, T. Umeda, and Y. Aoi, "Copper nanoparticles fabricated by laser ablation in polysiloxane," *Optical Materials*, vol. 30, pp. 1201-1204 (2008) 査読有。

M. Saito and Y. Takahashi, "Photochromism induced by infrared two-photon absorption," *Optics Letters*, vol. 33, pp. 1687-1689 (2008) 査読有。

M. Saito, H. Shimatani, and H. Naruhashi, "Tunable whispering gallery mode emission from a microdroplet in elastomer," *Optics Express*, vol. 16, pp. 11915-11919 (2008) 査読有。

M. Saito, Y. Tsubokura, N. Ota, and A. Fujiuchi, "Nanostructured solid-liquid compounds with rewritable optical functions," *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 061114-1-3 (2007) 査読有。

M. Saito, R. Takeda, K. Yoshimura, R. Okamoto, and I. Yamada, "Self-controlled signal branch by the use of a nonlinear liquid crystal cell," *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 141110-1-3 (2007) 査読有。

[学会発表] (計 4 件)

崎山浩平, 齊藤光徳, "ナノホール中に封入したジアリルエテン溶液のフォトクロミズム," 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日, 筑波大学。

齊藤光徳, 高橋義典, 藤井裕亮, "赤外線

応答性フォトクロミック複合材料の作製,”
Optics & Photonics Japan 2008, 2008年11月
4 8日, つくば国際会議場.

M. Saito, Y. Takahashi, K. Matsuda, M.
Yamazaki, and N. Sawanobori, “Visible light
transmission and control by
infrared-responsive materials,” Sixth
International Conference on Advanced
Optical Materials, August 24 27, 2008 Riga
(Latvia).

M. Saito, N. Ota, Y. Tsubokura, and A.
Fujiuchi, “Rewritable grating made of
metamaterial with nanostructure,” IEEE
International Microwave & Optoelectronics
Conference, October 29 November 2, 2007
Salvador (Brazil).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

斉藤 光徳 (SAITO MITSUNORI)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号 : 60205680