# 分極性末端を有するポリジアセチレンの光誘起相転移

梶本直史、伊東千尋

和歌山大学システム工学部精密物質学科

Photoinduced phase transition of poly-5,7-dodecadiyne-1,12-diol bis [difuluorophenyl carbamate](PDA-DFPC4)

N.Kajimoto, C.Itoh

Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama University

## Abstrtact

We have measured visible reflection spectra of poly-5,7-dodecadiyne-1,12-diol bis [difuluorophenyl carbamate] (PDA-DFPC4) under photoexcitation with 532-nm CW laser at 40 and 80. At 40 , where the PDA-DFPC4 has stable A phase, we found that the photoexcitation induced spectral change characterized by temporal blue shift of the A-phase excitonic transition located at 1.88 eV. At 80 when the PDA-DFPC4 has stable and metastable structure , the laser-induced change at 80 was characterized by reduction of the excitonic transition peak of A phase and enhancement of that of B phase. This result implies photo-induced transition.

1. はじめに

ポリジアセチレン(PDA)はポリマー鎖に沿 って発達した共役 電子系を持つ高分子で ある。PDA は、異なる色調で特徴づけられ るA相、B相の二つの構造を持ち、光又は 熱によって色変化を伴う構造相転移(色相 転移)を示す。[1] 以前、色相転移は炭素結 合の変化によって起こると考えられていた が、X線回折やラマン散乱測定の結果から、 むしろポリマー主鎖上に広がる 電子系の 共役長の変化に起源を持つと考えられてい る。[2] この 電子系の秩序変化は、側鎖構 造の変化と密接に関係することを示唆する 報告がなされている。近藤らは poly-5,7-dodecadiyne-1,12-diol bis [phenyl carbamate] (以下 PDA-TCDU)の研究を行い 特別な方法で作製したモノマー結晶から得 られる PDA でのみ相転移が生じることを 見出している。[3] 相転移を示すモノマー結 晶では、水素結合に有利な側鎖配置が形成 されていることから、水素結合によって形 成された側鎖ネットワークが相転移の発現 に重要な役割を果たしていると考えられる。 側鎖ネットワークと相転移がどのように関

係するかを明らかにすることは色相転移を 理解する上で重要であると考えられるが、 これまでのところ側鎖間相互作用の役割 を積極的に明らかにしようとする試みはな されていない。我々は、側鎖間相互作用を 通じて PDA の相転移特性を制御できると 考えた。大きな分極を持たせることで側鎖 間ネットワークを意図的に導入できると考 poly-5,7-dodecadiyne-1,12diol え、 bis [difuluoropheynl carbamate] (以下 PDA-DFPC4)を作製した。この物質は、熱的に相 転移を示さない事が知られている PDA-TCDU において、末端にあるフェニル 環が持つ水素原子をフッ素に置換した構造 を取る。このようなわずかな構造の違いに も関わらず、PDA-DFPC4 は熱的に相転移 することが示された。[4,5]

本研究は、PDA-DFPC4 における光誘起 相転移の可能性を追究することを目的とし て、バンド間遷移のエネルギーに相当する エネルギー波長の CW レーザを励起光とし PDA-DFPC4 の可逆的相転移における光照 射効果について調べた。 2. 研究手法 2.1 試料作製

2.1.1 ジアセチレンモノマー合成

アセチレンアルコール2分子を、酢酸銅 を触媒として酸化カップリング(Eglinton 法)し、ジアセチレンジオールを合成した。 得られたジアセチレンジオールの水酸基に ジフルオロフェニルイソシアナートを反応 させる事で、DA-DFPC4(Fig.1)を合成した。 得られたジアセチレンパウダーは、メタノ ール溶媒から再結晶を繰り返し精製した。 実験に用いたジアセチレン単結晶は、メタノ られた単結晶は、無色透明で平行四辺形状 の平板であった。



Fig.1 DA-DFPC4 の構造式

2.1.2 ポリジアセチレン結晶作製

X線回折装置(RIGAKUCN2013)のX線管から放射されるCu-K線を室温で58時間照射してモノマー単結晶を重合した。得られたポリマー単結晶はアセトンを溶媒としソックスレー抽出により、モノマー成分を取り除いた。

#### 2.2 光照射測定

ヒーターの上に取り付けた銅板上にサン プルを取り付けた。試料温度は試料のすぐ そばに取り付けた熱電対によりモニターし、 この温度を用いて PID 制御温調器(AS ONE TC-2000)によりヒーター出力を調整して温 度を制御した。反射スペクトル測定は、Xe-ランプからの白色光をプローブとして用い、 サンプルの表面で反射した光を、偏光子を 通して光ファイバーにより分光器(Ocean Optics HR2000)へ導き、可視反射スペクト ルを測定した。励起光には、CW-YVO4 レー ザの 2 倍波(532 nm, 平均出力 22 mW)を用 いた。

## 3. 結果と考察

PDA-DFPC4 の可視反射スペクトルの温 度依存性の測定結果を Fig.2 に示す。 試料を 25 から 110 まで加熱し、再び 25 まで冷却した。この加熱-冷却過程の各 温度で 10 分間保持した後に反射スペクト ルを測定した。尚、Fig.2 では各温度におけ るスペクトルの特徴が判るように、得られ たスペクトルの反射率0%を上方にずらして プロットした。



Fig.2 PDA-DFPC の可視反射スペクトル温度変 化:(a)加熱過程,(b)冷却過程

常温から 100 までの温度範囲で PDA-DFPC4 は、1.88 eV 付近に大きなピー クを示す。このピークは A 相固有の励起子 吸収帯に起因するものである。また、2.2 eV 付近のブロードなピークは励起子ピークの フォノンサイドバンドに帰属されている。 40 から 100 の範囲までは、励起子ピ・ ク/フォンサイドバンドの強度比は、加熱と ともに 10%以内の減少を示すに留まる。こ の温度範囲では PDA-DFPC4 はほぼ A 相で あると考えられる。110 では 1.88 eV 付近 のピークは消滅し、代わりに 2.16 eV 付近 にピークが現れた。このピークは B 相固有 の励起子吸収帯に帰属することができる。 一方、冷却過程では、50 で B 相の励起子 ピークが消滅し、A 相の励起子ピークが現 れ、それは40 で完全にもとの反射強度に 回復した。このことから、加熱-冷却過程で 生じる相転移では、A相とB相の共存相は 存在しないと考えられる。

PDA-DFPC4 の相転移におけるヒステリ シスを調べるために、各温度における A 相 ピーク(1.88 eV)の強度を Fig.3 にプロット した。図より、40 から 110 に渡る大き なヒステリシスを持つことがわかる。

T=40 (Fig.3 の矢印(a))と T=80 (Fig.3 の 矢印(b))で、532 nm CW レーザを使用し光 励起を行った。Fig.4 に T=40 における可 視反射スペクトルと変化率スペクトルを示 す。

励起レーザの強度が13mWの時、光励起によりA相励起子ピークは強度減少を示した。

この変化を変化率スペクトルで詳しく見て みると、2.2 eV 以下の領域で負の値を取り、 2.0 eV にピークを持つことが判る。この変 化は、A 相のスペクトル強度が減少すると ともに、高エネルギー側へ約 0.02 eV シフ トしたと考えることにより説明できる。-方,光励起終了後に測定したスペクトルは 励起前のものと完全に重なり、定常的な変 化は導入されない。このピークシフトの原 因として、レーザによる加熱効果が考えら れる。実験では CW レーザを用いているた め、照射中は熱平衡状態が形成されている と考えられる。しかしながら、レーザ出力 より見積もられる結晶表面の温度上昇は、 大きく見積もって 20 程度である。この加 熱効果を考慮すると、レーザ照射中の結晶 表面は 60 になっていると考えられるが、 ヒーターを用いた加熱時に観測されるピー クシフトはほとんどない。このことから、 何らかの光励起効果がこのピークシフトを 与えていると考えられる。



Fig.3 PDA-DFPC4のA相励起子ピーク強 度の過渡変化

Fig. 5 に T=80 における可視反射スペクトルと変化率スペクトル示す。A 相由来の 1.88 eV 付近のピークが減少し、B 相由来の 2.16 eV 付近のピークが増加する変化を示した。このスペクトル変化は A 相が減少し、その一部が B 相となったと考えることで説明できる。つまり、光照射後のスペクトルは、A 相と B 相が共存していることを示す。温度上昇を 40 での光照射の場合と同様に 20 と考えると、レーザ照射中の温度は、100 になっていると考えられる。ところが、熱的効果によって得られた100 の可視反射スペクトルは、A 相のスペ

クトルのままである。このことから、レー ザ照射によって得られたスペクトル変化は 熱的効果でなく、光照射効果であると考え られる。



Fig.4 T=40 の A-DFPC4: (a)可視反射 スペクトル,(b)変化率スペクトル



Fig.6 に光照射実験終了後の試料を冷却していったときに観測される反射スペクトルを示す。

光照射効果によって得られたA相B相共存 を表す反射スペクトルは、温度低下ととも にA相を特徴付ける1.88 eV ピーク強度の 回復を示し、40 ではほぼA相の反射スペ クトルに復元した。このことから、光励起 による変化は、レーザ照射によるダメージ 等の試料の不可逆的な変化でないことがわ かった。



Fig.6 光励起後の冷却過程の可視反射スペクトル

#### 4. まとめ

PDA-DFPC4 において、光誘起相転移を 確認した。この変化は、熱的効果とは異な り、A相B相が混在している。これは、光 励起では熱平衡とは異なる過程で相転移が 起こっていることを示唆する。光励起によ って形成された共存相は、冷却によりA相 へ回復することが判った。この結果は、光 照射によって導入されたB相は試料のダメ ージによるものではないことを示す。今後、 PDA-DFPC4 の特徴である大きな分極が、 光照射効果によってどのように変化するか について、誘電率測定を行い調べる予定で ある。

5. References [1] S.Koshihara, K.takeda and T.Koda, Phys.Rev.Lett.68,1148(1992) [2] A.Kobayashi, H.Kobayashi, Y.Tokura T.Koda, J.Chem.Phys.87,4962(1987) [3] T.kondoh, C.Itoh and K.Tanimura, J.Phys.soc.Jpn.70 1817(2001) [4] 泉裕一郎、梶本直史、伊東千尋 第 16 回光物性研究会論文集(2005) [5] 泉祐一朗:分極性末端を有するポリジア セチレンにおける色相転移 修士論文 (2005)