

ポリジアセチレン PDA-DFPC における定常光励起誘起色相転移

小門亮介、伊東千尋

和歌山大学システム工学研究科

Chromic phase transition of poly-5, 7-dodecadiyne-1, 12-diol bis
[difluorophenyl carbamate] induced by CW-light excitation

Ryosuke Kokado and Chihiro Itoh

Department of Materials Science and Chemistry, Wakayama University

Sakaedani 930, Wakayama 640-8510, Japan

Abstract

We have measured visible reflection spectra of poly-5, 7-dodecadiyne-1, 12-diol bis [difluorophenyl carbamate] (PDA-DFPC) under photoexcitation with 532-nm CW laser for A phase at 60 °C and 70 °C and for B phase at 60 °C. The laser-induced change of A-phase PDA was characterized by reduction of the A-phase excitonic transition and significant enhancement of that of B phase. This result implies that the laser excitation induces A- to-B phase transition. Moreover, we found that the laser excitation of the B-phase PDA resulted in large spectral change. Although the steady-state spectrum resembled neither thermally induced A-phase nor B-phase PDAs, the spectrum was similar to that obtained for the A-phase PDA under the excitation at 60°C. This result suggests that dynamical mixing of the A-phase and B-phase PDA induced by the laser excitation.

1. 緒言

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 π 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 相と B 相の二種類の構造を持ち、光または熱によって、色変化を伴う構造相転移 (色相転移) を示す。これまでの研究の結果、色相転移はポリマー主鎖上に広がる π 電子系の共役長の変化に起源を持つと考えられている。この π 電子系の秩序変化は、ポリマー主鎖の変形を伴うため、側鎖を含め全体の構造の変化を伴う。Lio ら[1] は、フーリエ変換赤外分光法を用いた研究により、色相転移に伴って側鎖のメチレン鎖のコンフォメーションが変化することを明らかにしている。

PDA の色相転移に伴って側鎖が変化することから、側鎖の状態が色相転移に影響を与えることが予測される。腰原ら[2]は、系統的に異なるアルキルウレタン側鎖を持つ PDA の熱

的な色相転移を研究し、ウレタン基の間に形成される水素結合が色相転移の可逆性と密接に関係することを示した。これまでの研究の結果から、PDA の側鎖構造を設計することにより、側鎖間相互作用を通じて PDA の相転移特性を制御できることが考えられる。

梶本ら[3]は、側鎖に大きな分極を持たせることで側鎖間相互作用を意図的に導入し、これによる PDA の相転移特性の制御を試みた。色相転移を示さない PDA である、poly 5, 7-dodecadiyne-1, 12-diol bis[phenyl carbamate] (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て得られる、poly-5, 7-dodecadiyne-1, 12 diol bis[difluorophenyl carbamate] (PDA-DFPC) は、構造のわずかな違いにもかかわらず、可逆的な色相転移を示す。この色相転移は明らかに、側鎖に導入した分極によって支配されている。さらに、70 °C で PDA-DFPC を 532-nmCW レーザ励起すると、A 相から B 相

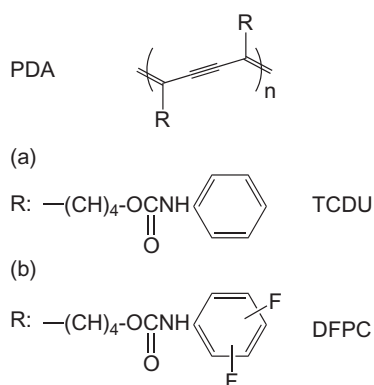


Fig. 1 PDA の構造:PDA-TCDU (a)、
PDA-DFPC (b)

への相転移が誘起されることを見いだした。しかし、この実験では、温度上昇による相転移の可能性を完全には否定できていない。また、梶本らの実験で用いられた試料は、B 相の反射強度が弱く、光励起によって生じる光誘起相のスペクトルの構造をB相のものとの比較をすることが困難であった。

本研究は、光誘起相の明瞭なスペクトルを得ること、B 相の PDA-DFPC を光励起の効果を明確にすることを目的とする。

2. 研究手法

メタノール溶液から溶媒蒸発法により作成したモノマー結晶に、X 線を 56 時間照射して、PDA-DFPC 結晶を得た。この方法により得られた PDA-DFPC 結晶の重合転化率は、ほぼ 100%であった。本研究では、重合により得られ

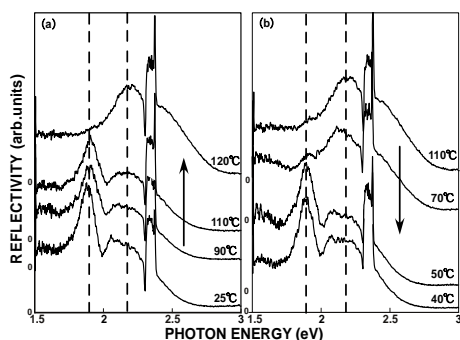


Fig. 2 PDA-DFPC4 の可視反射スペクトル温度変化:(a)昇温過程、(b)降温過程

たポリマーから、未反応のモノマーを抽出することなくそのまま用いた。

試料は絶縁ワニスで銅板に張り付け、これを真空空中においたサンプルステージ取り付けた。試料温度は試料のすぐそばに取り付けた K 型熱電対によりモニターした。サンプルステージに取り付けたヒーターの出力を試料 PID 制御温度調節器(AS ONE TC-2000)により制御した。

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光として、同軸型光ファイバを用い、垂直方向から測定した。サンプルの表面で反射した光を、偏光子を通して再び光ファイバーに集光し、マルチチャンネル分光器 (Ocean Optics HR2000) により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。試料表面でのレーザ光の散乱の影響を除去するために、反射工学系にノッチフィルターを入れ、532 nm 付近の光を遮断した。図に示される 2.3eV-2.4eV の大きな可視反射スペクトルの乱れはこのためである。

3. 実験結果および考察

PDA-DFPC の可視反射スペクトルの温度変化を Fig. 2 に示す。得られたスペクトルの特徴は、梶本らの測定結果と基本的に一致する。梶本らの測定結果では、115°C 以上の温度で見られる B 相のスペクトル強度が本研究で得ら

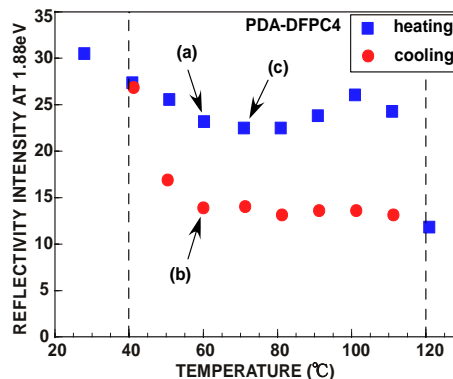


Fig. 3 PDA-DFPC の A 相励起子ピーク反射強度の温度変化

れたスペクトルの1/5程度であった。これは、未反応モノマーの溶媒抽出によって導入される乱れの効果であると考えられる。

Fig. 3に1.88eVの反射強度の温度変化を示す。図より、昇温時には115°Cにおいて、急激に反射強度が低下することがわかる。試料は、この温度以上で、Fig. 2に示すように、B相の特徴を示す反射スペクトルを示す。一方、120°Cから温度を下げていくと、50°C付近で急激に反射強度が回復する。この結果より、昇温時には115°C、降温時には50°Cで相転移することがわかる。

上記の測定結果に基づいて、レーザ照射によって生じる熱効果の可能性を極力排除するために、相点移転から十分はなれた $T=60^{\circ}\text{C}$ (Fig. 3の(a))と $T=70^{\circ}\text{C}$ (Fig. 3の(c))、降温過程における $T=60^{\circ}\text{C}$ (Fig. 3の(b))で光励

起を行った。

Fig. 3中の(c)点で行った光励起実験の結果をFig. 4に示す。4.2 Wcm⁻²のレーザ強度で光励起を行うと、A相励起子ピークは強度減少し、B相の励起子ピークとほぼ同じ位置にピークを持つ反射スペクトルとなる。光照射中に測定した反射スペクトルは2.21eVにピークを持つが、レーザ遮断後、即座に、2.16 eVへのピークシフトが起こる。この変化の原因としてレーザの過熱による相転移が考えられる。梶本ら[3]は、同一のレーザ照射系を用いた実験において、レーザ照射による温度上昇を高々20 °Cと見積もっている。この結果より、レーザの加熱効果により熱的相転移温度(120°C)に達するとは考えにくい。このことから光誘起相転移が生じたと考えられる。

より低温の(a)点では、(c)点でスペクトル変化を与えるレーザ強度では明瞭なスペクトル変化は見られなかったが、5 Wcm⁻²以上の強度で光励起すると、スペクトル変化が発生する。Fig. 5にその結果を示す。5.92 Wcm⁻²の強度で照射を行うと、照射開始直後に一瞬だけだがB相と同様の特徴を持つスペクトルが現れる。このスペクトル形状は、Fig. 4に示した $T=70^{\circ}\text{C}$ のときの光照射中スペクトルと似ている。さらに光励起を続けると反射強度は0%付近まで減少する。ところが、光励起を中止すると、反射強度は回復し、2.16eVにピークを持つスペ

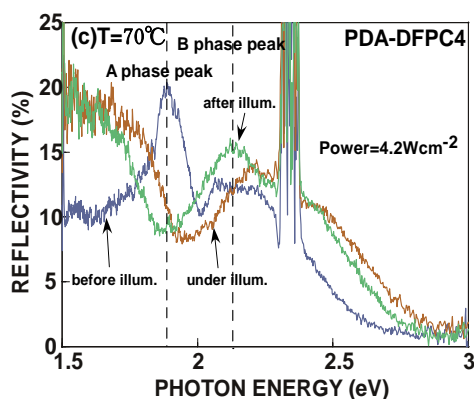


Fig. 4 昇温過程における $T=70^{\circ}\text{C}$ での PDA-DFPC4 の可視反射スペクトル

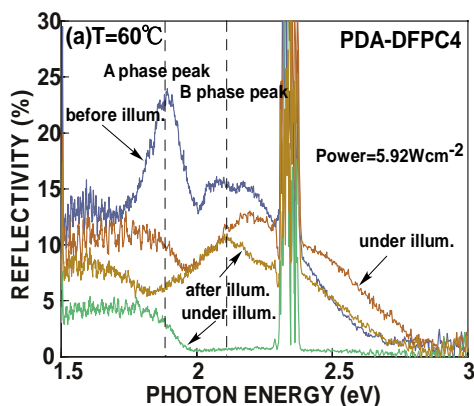


Fig. 5 昇温過程における $T=60^{\circ}\text{C}$ での PDA-DFPC の可視反射スペクトル

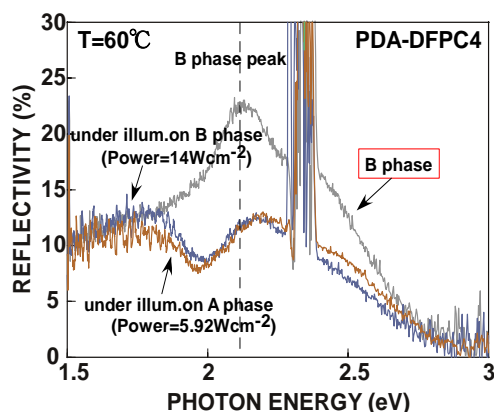


Fig. 6 $T=60^{\circ}\text{C}$ での A 相、B 相それぞれを光励起したときの可視反射スペクトル

クトルが現れる。この結果より、励起中に反射強度がほぼゼロとなる状態は、結晶がダメージした状態ではなく、定常的な励起によってA相ともB相とも異なる新しい状態であると考えられる。

降温過程における $T=60^{\circ}\text{C}$ での可視反射スペクトルと昇温過程におけるA相励起によって得られたものを Fig. 6 に比較する。 60°C で、PDA-DFPCのB相を 14 Wcm^{-2} のレーザー強度で励起すると 2.21eV 付近にピークを持つスペクトルが現れる。A相は低温相であり、B相を過熱してもスペクトル形状が変化しないことから、このA相様の反射スペクトルへの変化は、光励起効果に帰着できる。

Fig. 6 に示した A 相を定常光励起している間と B 相の定常光励起している間に観測されるスペクトルを比較すると、これらの形状が非常によく似ていることがわかる。しかも、そのスペクトル形状は熱的に得られるA相、B相のいずれのスペクトルとも一致しない。この結果は、定常光励起中の PDA は、A 相とも B 相とも異なる別の状態にあることを示唆している。

以上の結果を総合すると、Fig. 5 に示した $T=60^{\circ}\text{C}$ で観測される光励起によるスペクトルの特異的な変化を定性的に理解することができる。温度が相転移温度に近づくとつれ、A相と B 相の自由エネルギーの差は縮まる。このため、高温ほど PDA の構造柔軟性は高まる。また、準安定状態である B 相が熱的に安定化する。したがって、高温では光励起によって発生した B 相様の光誘起相核は PDA の構造緩和を伴って容易に安定化し、マクロスコピックな光誘起相を形成することができる。一方、より低温では、B 相の安定性が低いため、光励起は PDA の構造を過渡的に変化させるものの、側鎖を含めた構造緩和をマクロスコピックに起こすことができず、B 相様の光誘起相を一時的に発生させると考えられる。連続的な光照射によって発生する反射強度が極端に弱くなった状態は、B 相様の光誘起相に加え

て、この更なる光励起によって、B 相を光励起した場合に得られるものと同様な A 相様の光誘起相が発生する。この状態も光励起を受けて変化し、B 相様の状態をつくると考えられるから、光励起下では、これらがミクロに混合した状態であると推察される。この状態は、光励起下では動的に存在するが、光励起を止めると、直ちに消失する。光照射後は、その温度における PDA の構造によって決められる安定構造が形成されるため、反射スペクトルの回復がおこると考えられる。現在のところ、以上のシナリオは推察の域を出ていない。この現象を理解するためには、光照射によって誘起される構造緩和の詳細を明らかにする必要がある。フーリエ変換赤外分光を光照射下で行い、側鎖のコンフォメーション変化に寄与するメチレン基の振動変化を明らかにすることで、光励起によって生じる構造緩和の詳細を明らかにすることができると思われる。

4. 結論

PDA-DFPC において A 相、B 相それぞれで光誘起相転移を確認した。光励起中 A 相とも B 相とも異なるスペクトルを示すことから、光励起下では新たな状態が動的に発生していると考えられる。

5. Reference

- [1] A. Lio, A. Reichert, D. J. Ahn, J. O. Nagy, M. Salmeron, and D. H. Charych, *Lagmuir*, 13(1997), 6524.
- [2] S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda, T. Koda and A. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* 92(1990), 7581.
- [3] 梶本直史、伊東千尋、光物性研究会論文集 17(2006), 441.