

# 偏光で機能する高分子を偏光分光法で観る

「場と反応」領域 田和 圭子

## 1. 研究のねらいと目的

光応答性分子を分散させた高分子膜（例えば、メチルオレンジ（アゾ系色素）／ポリビニルアルコール膜）に偏光照射を行うことによって生じる過渡的な光学異方性（二色性或いは複屈折）を偏光誘起異方性という。1980年代に、これを過渡的ホログラムに応用することができると報告されて以来、この異方性に関する研究は進められている。この偏光誘起異方性の発現機構については、直線偏光によって選択的に trans(T) → cis(C) 光異性化されたアゾ分子が、C → T 熱異性化過程において照射前の配向方向に対して垂直な方向に再配向するためと考えられている。しかしながら、偏光誘起異方性の大きさや応答時間は、高分子やアゾ系色素の種類に依存しており、その支配因子等の詳細については未だ十分に理解されていないのが実状であった。

そこで、高分子と光応答性分子との相互作用が偏光誘起異方性に与える効果を、分子の動きや配向から明らかにしたいと考えた。光スイッチング素子や過渡的ホログラム等への応用展開を促進するためにも、分子間の相互作用を明らかにし、より高速かつ大きな異方性をもつ材料設計の指針を得ることが重要である。本研究では、偏光分光法を用いることによって、光応答性分子の配向挙動を明らかにすることを試みた。特に、偏光赤外分光法では、光応答性分子として用いたアゾ系色素の官能基の赤外吸収二色性を観測することにより、アゾ分子の異性化過程での分子の動きが明らかになると考えた。偏光誘起異方性に対する高分子マトリクス効果としては、高分子の自由体積効果や、高分子の極性効果が予想される (Figure 1)。

本研究では、これらの効果を偏光赤外、偏光紫外可視分光法を組合せ、配向因子を求めることによって説明する方法を新たに見出した。

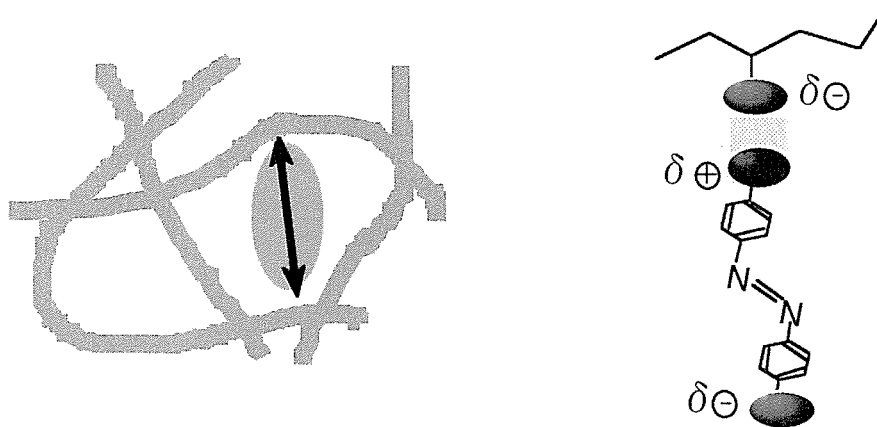


Figure 1 高分子の自由体積効果と極性効果

## 2. 研究方法

### 2.1 偏光誘起異方性を示す光応答性分子分散高分子膜の観測

光応答性分子として、push-pull 型（各フェニル基のパラ (*p*)-位に電子ドナーとアクセプターを置換しているもの）のアゾ系色素 Disperse Orange 3 (DO3,  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ ), 或いは4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene (DMANA;  $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3)_2$ ) (Figure 2) を用いた。push-pull 型のアゾ系色素は、T 体の吸収ピークが可視域に存在し、また C 体から T 体への熱戻り異性化は、置換基のないアゾベンゼンに比べて 2~3 オーダー速いことが知られている。マトリクスには表 1 に示す高分子を用いた。PMA を除く高分子のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は室温 ( $23^\circ\text{C}$ ) 以上であり、これらは室温ではガラス状態を示す。PMA は  $T_g$  が  $10^\circ\text{C}$  で、室温で主鎖は運動している。メタクリレート系高分子はアルキル側鎖が長くなる程、室温での自由体積が大きくなる

ことが陽電子消滅法の結果より示されている。また PS では  $T_g$  が高いにもかかわらず、室温での自由体積は PPMA よりも大きいことが知られている。これらを用いて膜厚約 20  $\mu\text{m}$ 、色素濃度約 1 wt% の高分子膜をキャスト法により調製した。

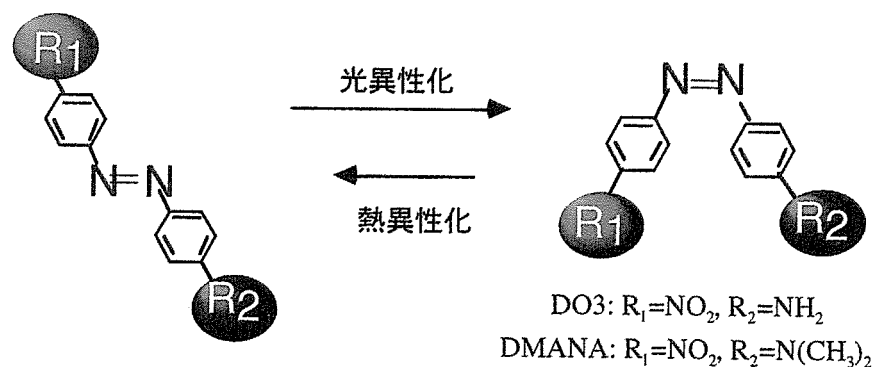


Figure 2 アゾ系色素 (DO3, DMANA) の異性化

表 1 マトリクス高分子 (○内はメタクリレート高分子を示す)

	$T_g(^\circ\text{C})$	単位構造式
Polystyrene (PS)	110	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$
Poly(methyl acrylate) (PMA)	10	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-$
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	114	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$
Poly(ethyl methacrylate) (PEMA)	63	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)-$
Poly(propyl methacrylate) (PPMA)	35	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_3\text{H}_7)-$
Poly(isopropyl methacrylate) (PiPMA)	85	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2)-$
Poly(Bisphenol A carbonate) (PC)	144	$-\text{O-C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}-$
Polyacrylonitrile (PAN)	85	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$

高分子マトリクスに分散させた push-pull 型アゾ系色素を T → C 光異性化させるとともに異方性を生じさせるための照射光源として、Ar<sup>+</sup>レーザー（488nm, 偏光方向：Z）を用いた。照射中の T → C 光異性化過程及び照射停止後の C → T 熱異性化過程におけるアゾ系色素の室温での分子配向を調べるため、照射光の偏光方向と平行（Z）及び垂直（Y）の二方向で偏光赤外吸収スペクトル（Bio-Rad FTS175C）と偏光紫外可視吸収スペクトル（Shimadzu UV-2500PC）を測定した（Figure 3）。

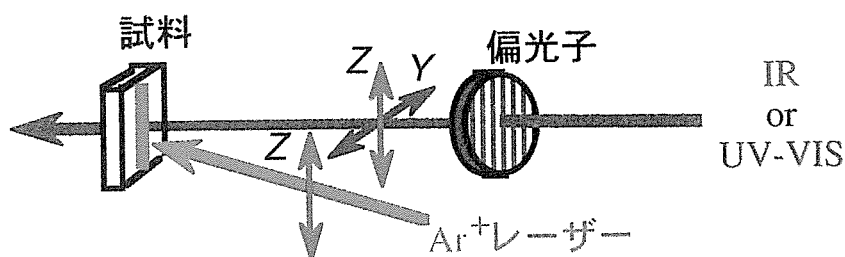


Figure 3 光学系の配置

## 2.2 配向因子の導入

本研究では、偏光 FTIR スペクトルの測定結果に配向因子を導入することによって、偏光誘起異方性に関わる T 体と C 体の配向を議論することができることを示した。Figure 4 で定義される配向因子  $K_{zf}$  ( $=\langle \cos^2 \theta_f \rangle$ ,  $\theta_f$  は実験室座標 Z 軸と分子内座標  $f$  ( $f: x, y, z$ ) 軸とのなす角度) と分子内座標系における吸光度  $A_f(a)$  との積によって、FTIR により観測される吸光度  $E_F(a)$  を式 (1) のように表すことができる。

$$E_F(a) = \alpha \sum_f K_{Ff}^{(t)} A_f(a)^{(t)} + (1 - \alpha) \sum_f K_{Ff}^{(c)} A_f(a)^{(c)} \quad (1)$$

ここで、 $\alpha$  はトランス体のモル分率で、UV-vis スペクトルにおける吸光度測定から求められる。

分子内座標については、Figure 5 に示す通りである。平面構造をとる T 体においては、遷移モーメントが  $\text{NO}_2^s \parallel z_t$  軸、 $\text{NO}_2^{\text{as}} \parallel y_t$  軸、C-N  $\parallel z_t$  軸となるように分子内座標系を定義した。また、C 体では、 $\text{NO}_2^s \parallel z_c$  軸、 $\text{NO}_2^{\text{as}} \parallel x_c$  軸、C-N  $\parallel y_c$  軸となる分子内座標系を仮定した。よって、T 体・C 体どちらにおいても、これらの振動バンドの遷移モーメントは、各分子内座標軸に平行な成分で近似することができる。さらに、Figure 3 に示すように偏光照射を行っているため、実験室座標系での分子配向については一軸配向 ( $K_{x_f} = K_{y_f}$ ) が仮定でき、配向因子マトリクスは式 (2) のように記述される。そこで本研究では、式 (1) の連立方程式を解くことによって、T 体と C 体の 2 つの異性体の配向因子を求める方法を確立することができた。

$$K = \begin{pmatrix} K_{x_x} & K_{x_y} & K_{x_z} \\ K_{y_x} & K_{y_y} & K_{y_z} \\ K_{z_x} & K_{z_y} & K_{z_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1-K_{z_x}}{2} & \frac{1-K_{z_y}}{2} & \frac{1-K_{z_z}}{2} \\ \frac{1-K_{z_x}}{2} & \frac{1-K_{z_y}}{2} & \frac{1-K_{z_z}}{2} \\ K_{z_x} & K_{z_y} & K_{z_z} \end{pmatrix} \quad (2)$$

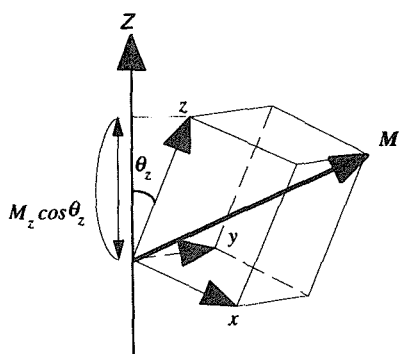


Figure 4 実験座標系と分子内座標系

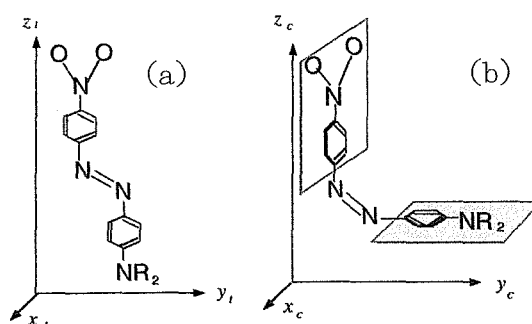


Figure 5 分子内座標系  $(x, y, z)$   $R=H(\text{DO3}), \text{CH}_3(\text{DMANA})$  (a)T 体 (b)C 体

### 3. 成果

#### 3.1 高分子マトリクス構造によって異なる異方性

##### 偏光 UV-vis 測定によって観測された DO3 異性化挙動

UV-vis 測定によって、ガラス状態の高分子中では、 $\text{PS} (\sim 3000\text{s}) > \text{PC} (\sim 300\text{s}) > \text{PiPMA} (\sim 200\text{s}) > \text{PMMA} (\sim 150\text{s}) > \text{PPMA} (\sim 100\text{s}) > \text{PAN} (\sim 30\text{s})$  の順に  $\text{C} \rightarrow \text{T}$  熱異性化が遅いことが示された。一般に、低分子溶媒中では、push-pull 型のアゾベンゼン誘導体の熱異性化速度が溶媒の極性の影響を受けることが知られている。極性の低い溶媒中では反転モードによる遅い熱的な異性化が起こるのに対し、溶媒の極性が高くなると、電子ドナーとアクセプターによってアゾ系色素の分子内電荷分離過程が安定化される。そのため、回転モードによる速い  $\text{C} \rightarrow \text{T}$  熱異性化が競争的に起こる。高分子マトリクス中においても、高分子の種類に依存した熱異性化速度が得られたことから、溶媒中と同様に DO3 の電荷密度に局所的な極性効果が与えられると考えられる。UV-vis スペクトルにおける DO3 トランス体の吸収ピークの長波長シフトからもその極性効果が示唆される。その極性効果は、高分子の分子構造 (表 1) を見るとよく理解できる。PS は PMMA, PC, PAN と異なり、極性の高い置換基をもっていない。また、同じエステル基でも、側鎖にエステル基をもつ

PMMA と主鎖にエステル基をもつ PC では、DO3 のエステル基への近づき易さが異なる。つまり、PC ではエステル基とともに主鎖を構成しているフェニル基等の立体障害によって DO3 がエステル基に近づきにくくなると考えられる。同様に、PiPMA においても立体障害の効果が考えられる。さらに、PAN 中ではニトリル基という極性基によって、エステル基よりも DO3 が電荷分離しやすい状態にあると考えられる。このように DO3 まわりの局所的な環境の違いによって熱異性化速度の違いを説明することができる。

一方、PMMA と同じ側鎖にエステル基をもつ高分子でも、ガラス状態でない PMA 中では C 体→T 体への熱異性化は非常に速く ( $\sim 5s$ )、異方性はほとんど観測されなかった。室温で PMA 主鎖が運動しているため、DO3 の回転運動は抑制されずに、異方性が解消されてしまうと考えられる。

#### 偏光 FTIR 測定によって観測された DO3 の T 体・C 体の異方性

高分子マトリクスとして、PMMA, PEMA, PPMA, PiPMA, PS, PAN を用いて DO3 の偏光 FTIR スペクトルを測定し、配向因子を求めた。Figure 6 に PMMA の赤外吸収スペクトルを差し引いた PMMA 中の DO3 の偏光赤外吸収スペクトル  $E_z(\nu)$ 、 $E_y(\nu)$  を示す。照射に伴う DO3 或いは DMANA 分子の配向を T 体・C 体各々について議論するために、NO<sub>2</sub> 基の対称伸縮 (NO<sub>2</sub><sup>s</sup>, 1341cm<sup>-1</sup>) 及び逆対称伸縮 (NO<sub>2</sub><sup>as</sup>, 1523cm<sup>-1</sup>)、そして C-アミノ基の C-N 伸縮 (C-N, 1303cm<sup>-1</sup>) の振動吸収バンドに着目した。PMMA 中では Z- 偏光照射によって、いずれの振動吸収バンドにおいても二色性 (異方性) が観測され、NO<sub>2</sub><sup>s</sup> と C-N では吸光度が  $E_y(a) > E_z(a)$  ( $a = \text{NO}_2^s, \text{C-N}$ ) となり、NO<sub>2</sub><sup>as</sup> では  $E_y(\text{NO}_2^{\text{as}}) < E_z(\text{NO}_2^{\text{as}})$  となった。これらの振動吸収バンドの吸光度を用いて式 (1) から T 体、C 体の配向因子が求められた。

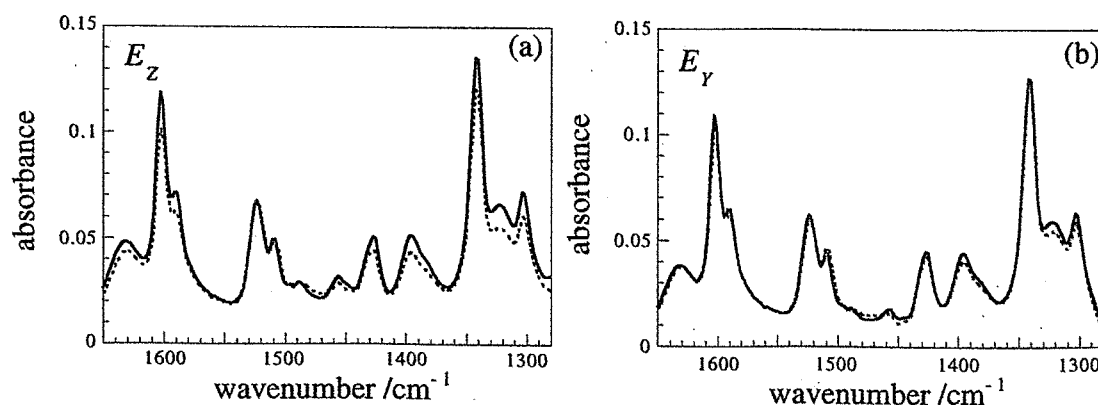


Figure 6 DO3の偏光FTIRスペクトル(a) $E_z(\nu)$ (b) $E_y(\nu)$ ; —: 照射前、----: 偏光照射中

T体ではどの高分子中においても、得られた  $K_{zz}^{(t)}$  値は Z-偏光照射によって  $\frac{1}{3}$  から減少した (Figure 7)。これは、照射前は等方的であった高分子膜に偏光を照射することによって、Z方向に吸収遷移モーメントをもつ T体が選択的に異性化され、異方性が誘起されるためと考えられる。しかし、照射中の  $K_{zz}^{(t)}$  は高分子によって異なった値を示した。メタクリレート系高分子ではアルキル側鎖の短い高分子ほど Tg が高く、自由体積も小さくなることが知られている。自由体積の小さい高分子中ほど (PMMA < PEMA < PPMA ~ PiPMA < PS)、大きな異方性 (小さな  $K_{zz}^{(t)}$  値) を示した。これは、自由体積の小さい高分子中では、T体分子の回転運動が抑制されるためと考えられる。

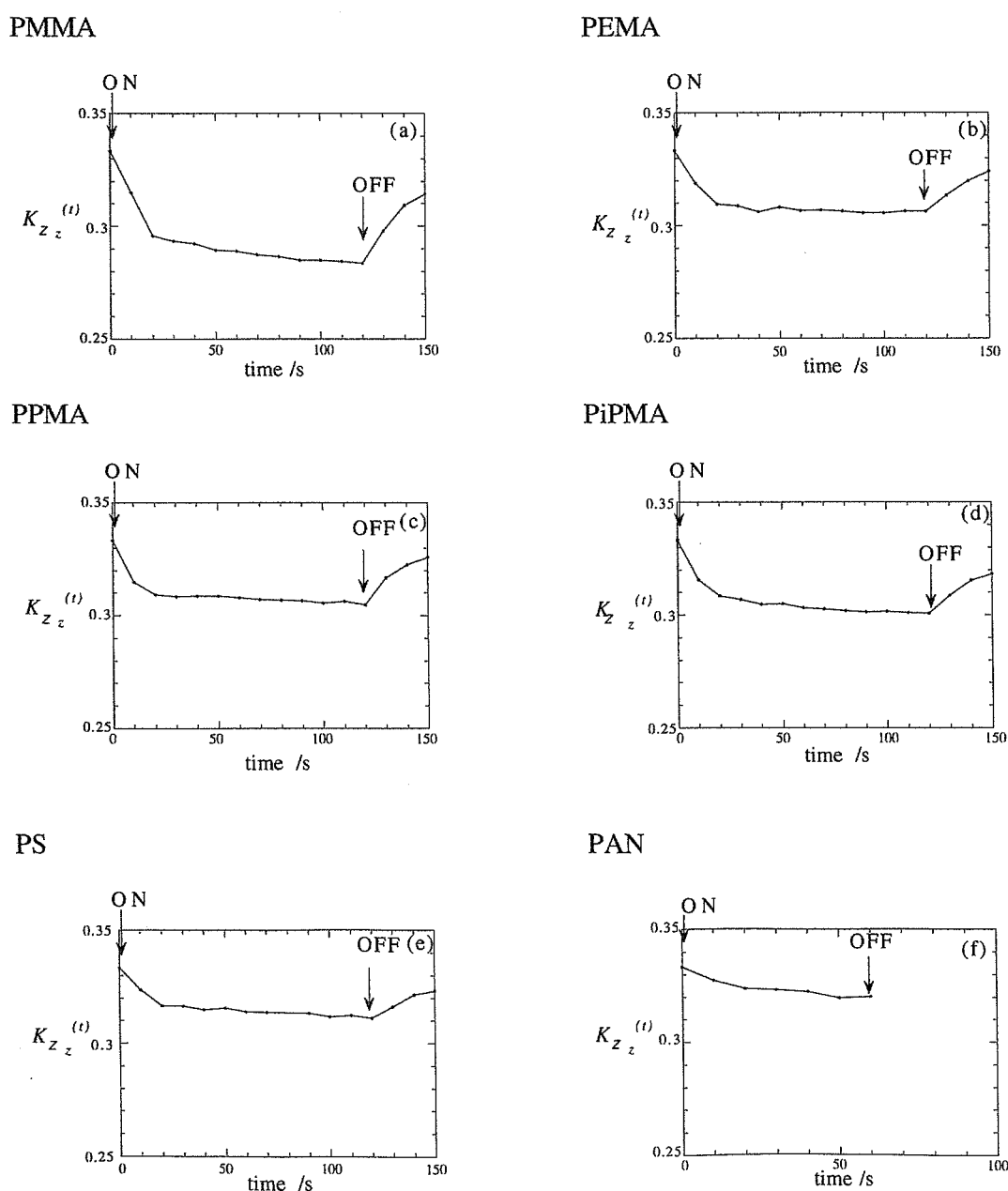


Figure 7 DO3, T体の配向因子  $K_{zz}^{(t)}$

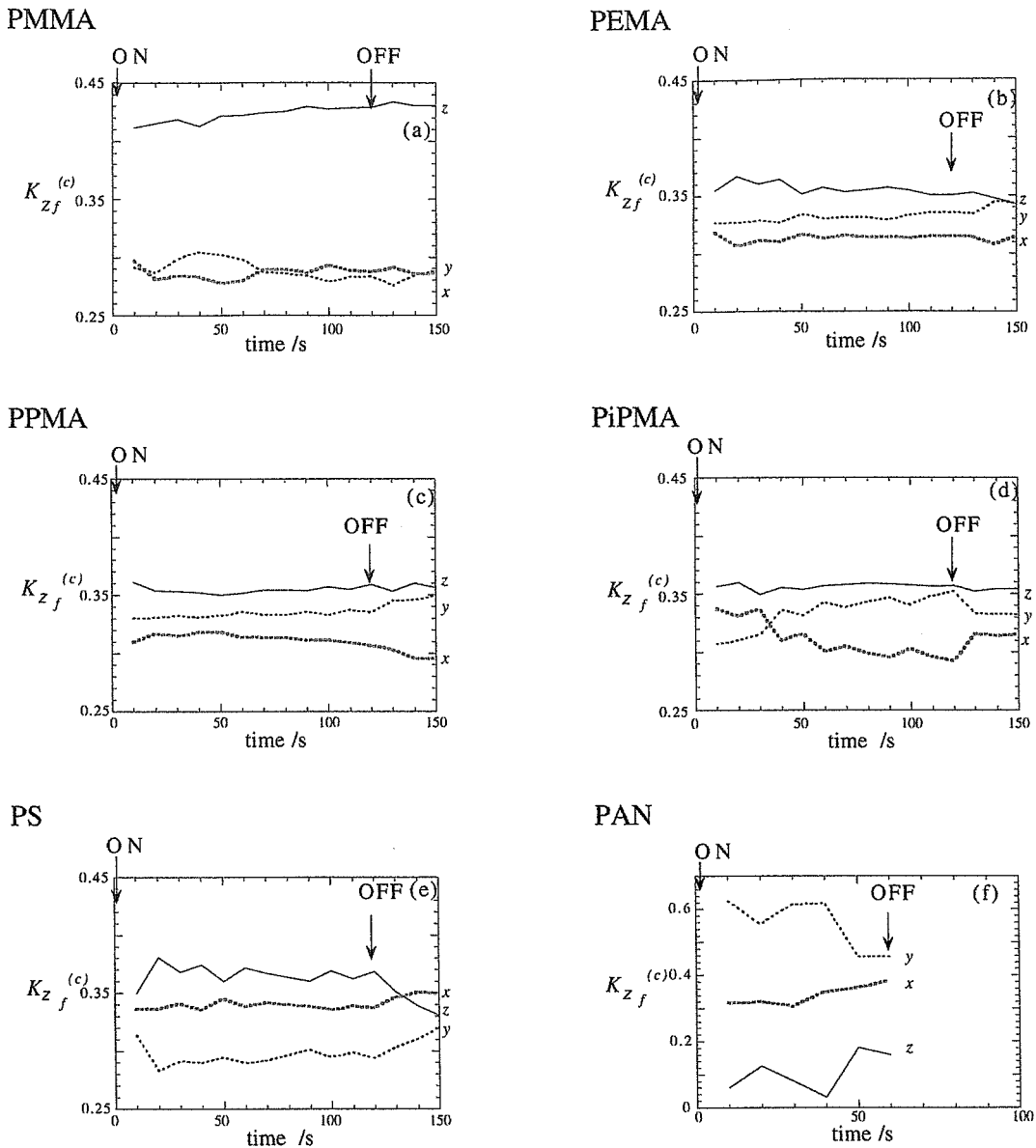


Figure 8 DO3, C体の配向因子  $K_{zx}^{(c)}$ ,  $K_{zy}^{(c)}$ ,  $K_{zz}^{(c)}$

C体の  $K_{zz}^{(c)}$  値は、PAN 以外のマトリクス中で  $K_{zz}^{(c)} > K_{zy}^{(c)}$  となっており、 $z_c$  軸が観測座標系の Z 軸と平行に並ぶ C 体分子が多いことを示した (Figure 8)。これは  $p\text{-NO}_2$ -フェニル基より相対的な体積が小さい  $p\text{-NH}_2$ -フェニル基が動いて C 体が生成し易いためと考えられる。また、PMMA で見られたこの大きな  $K_{zz}^{(c)}$  値 (大きな異方性) は T 体の異方性が大きい理由と同様に、PMMA の小さな自由体積を反映していると考えられる。一方、PMMA 以外のメタクリレート系高分子 PEMA, PPMA, PiPMA では、 $K_{zy}^{(c)}$  値は PS 中よりも大きくなった。C 体の異方性についても T 体の異方性と同様に自由体積が支配的な因子ではあるが、自由体積の大きい PS 中で  $K_{zz}^{(c)}$  と  $K_{zy}^{(c)}$  の差が大きいのは、DO3 が極性効果を受

けないためと考えられる。メタクリレート系高分子中の DO3 においては、高分子との静電的な相互作用によって  $\text{NH}_2$  基が動きにくいものも存在し、 $\text{NO}_2$  基側の動きによる異性化も起こるのであろう。そのため、PS 等と同程度の自由体積をもち、且つ、DO3 との相互作用をもつマトリクス中であれば、より  $K_z^{(c)}$  と  $K_{zy}^{(c)}$  の差は小さくなると考えられる。さらに、極性の高い PAN 中では他の高分子中とは異なり、 $K_{zy}^{(c)} > K_z^{(c)}$  となった。極性の高いニトリル基と DO3 の  $\text{NH}_2$  基との強い相互作用によって  $\text{NH}_2$  基側のフェニル基が動きにくくなり、 $p\text{-NO}_2$ -フェニル基側が動き易くなるからと考えられる。

### 3.2 アゾ系色素の分子構造によって異なる異方性

メタクリレート系高分子や PS 中において、DO3 の C 体では  $K_z^{(c)} > K_{zx}^{(c)}, K_{zy}^{(c)}$  という結果が得られたが、これは、 $p\text{-NO}_2$ -フェニル基より相対的な体積が小さい  $p\text{-NH}_2$ -フェニル基が動いて C 体が生成し易いためと考えられた。このようなフェニル基の置換基が異性化や異方性に影響を与えることを確認するために、DO3 とは異なった構造をもつアゾ系色素 DMANA を用いて PMMA 中での異方性を測定した。Figure 9 に配向因子を求めた結果を示す。

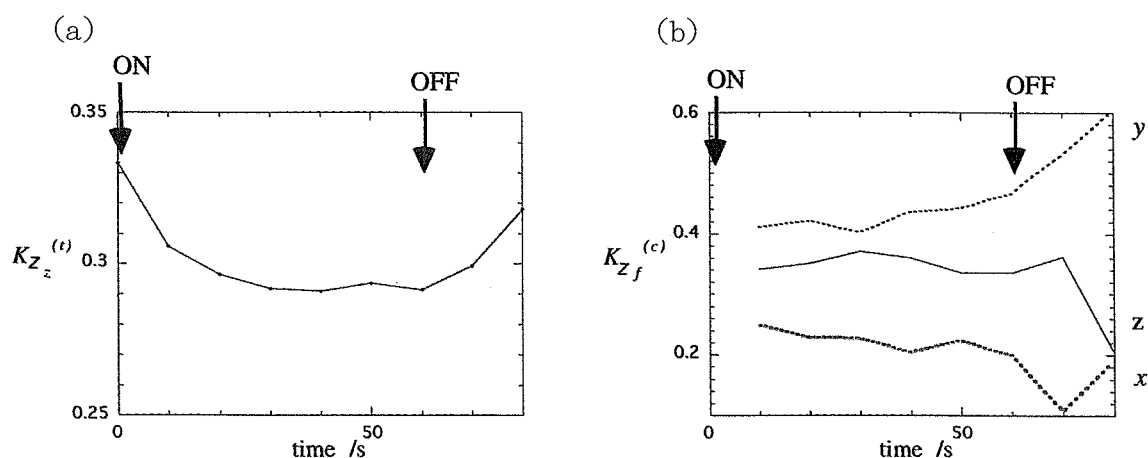


Figure 9 PMMA 中における DMANA の配向因子 (a)T 体  $K_z^{(t)}$  (b)C 体  $K_z^{(c)}$ ,  $K_{zy}^{(c)}$ ,  $K_{zx}^{(c)}$

PMMA 中の T 体の配向因子  $K_z^{(t)}$  においては、DMANA は DO3 と大きな違いを示さなかった。C 体の配向因子では、DO3 で  $K_z^{(c)}$  が最も大きいのにに対して、DMANA では  $K_{zy}^{(c)}$  が最も大きな値を示した。これは、DO3 では  $p\text{-NO}_2$ -フェニル基側より  $p\text{-NH}_2$ -フェニル基側が動いて C 体が生成し易いが、DMANA では  $p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ -フェニル基側より  $p\text{-NO}_2$ -フェニル基が動いて C 体が生成し易いと解釈できる。フェニル基の  $p$ -位の置換基において相対的な体積が小さい方が動いて C 体が生成し易いためであると考えられる。さらに、PMMA



のエステル基は、DMANA のジメチルアミノ基、あるいは DO3 のアミノ基との静電的相互作用によって、*p*-NR<sub>2</sub>-フェニル基側の回転運動を阻害すると考えられる。そこで、アゾ系色素の分子構造を考えると、アミノ基側がニトロ基側より大きい場合は、相対的な体積効果と極性効果が相加的に作用するので、C体においてもより大きな異方性を誘起することになると推測される。

#### 4. 今後の展望

アゾ系色素では push-pull 型のアゾ系色素を用い、さらにマトリクスに極性の高い置換基をもつ高分子を選択することによって、偏光誘起異方性の高速応答性が期待できることが示された。さらにアゾ分子の異性化挙動に基づいて異方性が発現することがわかったので、光応答性分子の置換基を考慮した分子設計及び、自由体積、分子の立体障害、極性基等を考慮した適切な高分子の選択を行うことで、光スイッチング素子あるいは光論理素子等への応用化のさらなる発展が期待できる。また、この指針によって、分子の運動性が加速されると言われている超薄膜においては異方性が大きく応答速度の速い材料が作製できると期待される。

#### 5. 発表リスト

##### 論文

1. K. Tawa, K. Kamada, T. Sakaguchi, and K. Ohta "Polarized Light-Induced Anisotropy of Azo Dyes Studied by Polarized FTIR Spectroscopy", *AIP Conference Proceedings* **430**, 535 (1998). (11th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy).
2. K. Tawa, K. Kamada, T. Sakaguchi, and K. Ohta "Polarized Light-Induced Anisotropy in Polymer Films Doped with Azo Dyes in the Photostationary State Studied by IR Spectroscopy", *MRS Symposium Proceedings*, **488**, 885 (1998). (Materials Research Society 1997 Fall Meeting).
3. K. Tawa, K. Kamada, T. Sakaguchi, and K. Ohta "Polarized-Light Induced Anisotropy in Azo-Dye-Doped Methacrylate Polymers Studied by Polarized IR Spectroscopy", *Polymer Preprints in ACS* **39** (2), 306 (1998).
4. K. Tawa, K. Kamada, T. Sakaguchi, and K. Ohta "Photoinduced Anisotropy in a Polymer Doped with Azo Dyes in the Photostationary State Studied by Polarized

- FT-IR Spectroscopy”, *Applied Spectroscopy*, **52**, 1536 (1998).
5. K. Tawa, K. Kamada, T. Sakaguchi, and K. Ohta ”Polarized Light-induced Anisotropy Depending on Polymer Matrices Studied by Polarized FTIR Spectroscopy”, *Macromol. Symp.*, **137**, 147 (1999).
  6. K. Tawa, K. Kamada, and K. Ohta ”Local environment dependence of photoinduced anisotropy observed in azo-dye-doped polymer films”, *Polymer*, in press.
  7. K. Tawa, K. Kamada, and K. Ohta ”FT-IR Spectroscopy as a Tool for Investigating Photoactive Polymeric Systems”, submitted to *Proceedings of 12th. International Conference on Fourier Transform Spectroscopy*.
  8. K. Tawa, K. Kamada, and K. Ohta ”Azo-dyes structure dependence of photoinduced anisotropy observed in PMMA films”, submitted to *J.Photochem. Photobiol. A*.

#### 解説・総説

1. 偏光で観る「偏光で機能する高分子」 田和圭子, 高分子 48(11) (1999).
2. 新編光学材料ハンドブック「偏光誘起異方性」基礎編 1章2節 田和圭子, リアライズ社, submitted.

口頭発表 (国際会議10件、国内会議13件)

特許出願 1件 (特願平11-204837)