

整理番号	H27-J-075	報告者氏名	小山剛史
------	-----------	-------	------

研究課題名

分子内包カーボンナノチューブを用いたフォトクロミック材料の開発

<代表研究者> 機関名：名古屋大学 職名：准教授 氏名：小山剛史

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

高速な書き換えが可能な光記録媒体の実現を目指し、光異性化により発現するフォトクロミズムに基づく記録媒体の研究開発が進められています。この媒体の根本的な問題は、読み込みを行う光によって起こる異性化のため、記録の破壊が起こることです。なぜなら、高い読み込み感度を得るために、読み込み光の波長（エネルギー）を異性化前あるいは異性化後の分子の光吸収のピーク波長に設定しますが（このとき吸収変化が大きいため、ON/OFF比は高い）、多くの光異性化分子では、この光吸収によって逆方向の異性化が起こるからです。

本研究では、上記の問題を解決するために、効率的な書き込み光、読み出し光、初期化光のエネルギーが紫外・可視光領域に存在し、それらが全て異なる固体光記録媒体の素材を作製することを目的としました。

この目的の達成に向けて、パイ電子分子であり典型的な光異性化分子であるアゾベンゼンを  $sp^2$  炭素材料であるカーボンナノチューブに内包し、光異性化について調べました。具体的には次の実験を行いました。

- (1) カーボンナノチューブへのアゾベンゼンの内包
- (2) 光異性化の測定
- (3) 光異性化効率の波長依存性の測定

上記の実験の結果、カーボンナノチューブ内においてアゾベンゼンが可逆的な光異性化を示すこと、光吸収ピークと異性化効率ピークの光子エネルギー差（波長差）がカーボンナノチューブ内では大きくなることがわかりました。このことは、光記録の観点からは、書き込み光と読み込み光との波長差を大きくすることに成功したと捉えることができます。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

知的財産権取得にむけて活動中です。そのため、現時点では外部発表を行っておりません。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

### 【背景】

光による書き込み、読み込み、初期化が可能な光記録媒体として、CD-RW や DVD-RW が代表的です。この媒体では、光吸収により発生する熱の冷却速度によって結晶化度が異なる物質が用いられています。結晶化度に応じて光の光学特性（反射率など）が異なるため、反射光量の大小で 1 ビットを作ることができます。この書き込み、初期化の速度は原理的には物質の結晶化にかかる時間によって制限されます。結晶化の時間は物質に依存しますが、典型的には 10 ナノ秒からミリ秒のオーダーです。より高速な書き込み、初期化が可能な媒体を作るには、発熱・冷却過程を介さず、光吸収により直接的に光学特性が変化する現象を活用する必要があります。

このような現象として、光吸収による構造変化（光異性化）が注目されています。光異性化はピコ秒からナノ秒のオーダーで起こるため、高速書き込みが可能です。さらに、（光の集光能の限界を除けば）極限的には分子一つ（1 ナノメートル程度）の構造変化により 1 ビットが形成されると、大容量化も望めます。

しかしながら、光異性化分子を記録媒体として用いることについて、根本的な問題があります。それは、読み込みを行う光によって異性化が起こるため、記録の破壊が起こることです。高い読み込み感度を得るためには、読み込み光の波長（エネルギー）を異性化前あるいは異性化後の分子の吸収ピーク波長に設定します。このとき吸収変化が大きいので、ON/OFF 比は高く、感度がよいからです。しかし、多くの光異性化分子では、この光吸収による異性化の効率が高く、分子が読み込み光により異性化するため、記録の持続性が悪くなります。

この問題に対して、閾値温度以上でのみ異性化を起こす光異性化分子の作製 [Tatezono et al., Jpn. J. Appl. Phys. 32, 3987 (1993)]、異性化による屈折率 [Kawata and Kawata, Chem. Rev. 100, 1777 (2000)] や分子振動の周波数 [Seibold and Port, Chem. Phys. Lett. 252, 135 (1996)] の変化を赤外光で読み込むことが提案されています。また、高位電子励起状態への遷移 [Miyasaka et al., J. Am. Chem. Soc. 123, 753 (2001)] といったアプローチも提案されています。

### 【目的】

上記の背景のもと、本研究の目的を次のように設定しました。すなわち、効率的な書き込み光、読み出し光、初期化光のエネルギーが紫外・可視光領域に存在し、それらが全て異なる固体光記録媒体の素材を作製することです。

この目的を達成するためのアイディアは、パイ電子をもつ光異性化分子をナノメートルサイズの空隙をもつ  $sp^2$  炭素材料に内包することです。 $sp^2$  炭素材料とパイ電子分子の引力的相互作用（ $\pi$ - $\pi$ 相互作用など）により、異性化効率が最大となる励起エネルギーが上昇することが期待されます。これにより、光異性化が効率的に起こる励起エネルギー（波長）と光吸収が強いエネルギー帯域が異なる複合材料が実現されます。さらに、付加的な効果として、次の点が挙げられます。一つ目に、 $sp^2$  炭素材料は固相で存在し、それに担持されて光異性化分子が存在するので、固体複合材料となり得ます。二つ目に、内包されることにより、大気中の酸素などの活性分子から光異性化分子が隔離されるため、分子の寿命が延びます。

**【経過】**

目的を達成するための実験として、パイ電子分子であり典型的な光異性化分子であるアゾベンゼンを  $sp^2$  炭素材料であるカーボンナノチューブに内包し、光異性化について調べました。具体的な手順は次の通りです。

- (1) カーボンナノチューブへのアゾベンゼンの内包
- (2) 光異性化の測定
- (3) 光異性化効率の波長依存性の測定

**【結果・考察】**

- (1) カーボンナノチューブへのアゾベンゼンの内包

アゾベンゼンは昇華性をもつので、収率が高い気相反応法を用いて、カーボンナノチューブへの内包を試みました。内包の条件を試行錯誤した結果、 $1 \times 10^{-5}$  torr に真空封じした管を電気炉に入れ、 $120^\circ\text{C}$  で3日間加熱処理を行いました。内包処理を施した試料の光吸収およびラマン散乱測定を行いました。光吸収スペクトルには、アゾベンゼンが示す  $\pi\pi^*$  遷移の吸収帯が観測され、ラマン散乱スペクトルには、アゾベンゼンにおける  $\text{N}=\text{N}$  およびベンゼン環の振動モードが観測されました。これらの結果から、アゾベンゼンとカーボンナノチューブの複合体が作製されたことが示されました。

- (2) 光異性化の測定

作製された試料に光子エネルギー  $3.8 \text{ eV}$  の光を1時間照射し、トランス体の  $\pi\pi^*$  遷移の吸収帯においてスペクトル面積が減少することが観測されました。これはトランス体の分子数が減少したことを示しています。その後、 $2.8 \text{ eV}$  の光を1時間照射し、この吸収帯のスペクトル面積が元の大きさに増加することが観測されました。これはトランス体の数が  $3.8 \text{ eV}$  光を照射する前と同じ値に戻ったことを示しています。 $2.8 \text{ eV}$  の光はシス体の吸収帯に共鳴していることから、( $3.8 \text{ eV}$  光の照射によって生じた) シス体からトランス体への異性化が起こったと考えられます。以上の変化から、トランス体からシス体への可逆的な光異性化が起こることがわかりました。

光異性化による複合体の透過光量変化は、1ビット信号のON/OFF比を決める重要な量なので、この変化量を見積もりました。光異性化前後の  $3.80 \text{ eV}$  における吸光度は、それぞれ  $0.892$ 、 $0.839$  なので、透過光/入射光の比に換算すると  $0.128$ 、 $0.145$  であり、光異性化により透過光量は  $13\%$  増加することがわかりました。

- (3) 光異性化効率の波長依存性の測定

照射する光の波長を  $285 \text{ nm}$  から  $375 \text{ nm}$  まで変化させ、それぞれの異性化効率を比較しました。ここで、異性化効率とは、光照射を行った際の異性化の起こりやすさ、つまり速度(レート)を意味します。この異性化効率の波長依存性を光吸収スペクトルと比べると、 $3.3 \text{ eV}$  から吸収ピークの  $3.8 \text{ eV}$  までは異性化効率スペクトルと吸収スペクトルの形状がほぼ一致します。これに対し、 $3.8 \text{ eV}$  から  $4.4 \text{ eV}$  では、高エネルギーに向かうにつれてその効率が劇的に増加します。その最大値は  $4.35 \text{ eV}$  にあり、吸収ピーク位置より  $\sim 0.6 \text{ eV}$  高いことがわかりました。この結果は、カーボンナノチューブとアゾベンゼンとの相互作用により、効率のよい異性化のためには、より高エネルギーの励起が必要であることを示唆しています。つまり書き込み光と読み込み光とのエネルギー差を大きくすることに成功したと考えられます。

以上、これまでの研究の結果をまとめると、カーボンナノチューブ内においてアゾベンゼンが可逆的な光異性化を示すこと、光吸収ピークと異性化効率ピークの光子エネルギー差（波長差）がカーボンナノチューブ内では大きくなることがわかりました。このことは、光記録の観点からは、書き込み光と読み込み光との波長差を大きくする方法を示すことに成功したと捉えることができます。