アゾベンゼン系有機単結晶を用いる光誘起表面レリーフ回折格子形成

大阪大学大学院工学研究科・中野英之

E-mail: nakano@chem.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

最近、アゾベンゼンクロモフォアを有するアモルファス高分子あるいは液晶高分子の薄膜 に、クロモフォアが吸収するレーザー光の二光波を干渉露光することにより、薄膜表面に干 渉縞に対応する凹凸のレリーフ(表面レリーフ回折格子:SRG)が形成される現象が注目を 集めている(図1)。筆者らは、フォトクロミックアモルファス分子材料(アモルファス薄 膜を容易に形成する低分子系フォトクロミック材料)の創製研究の一環として、アゾベンゼ

ン系フォトクロミックアモルファス 分子材料を用いる光誘起 SRG 形成に 関する研究を進めてきた。¹⁾ この現象 は、光照射によって繰り返しおこる trans-cis 異性化反応に伴って物質移 動が誘起されるフォトメカニカル効 果のひとつであり、基礎・応用両面 からたいへん興味がもたれている。 この現象の機構については、いくつ かのモデルが提案されているが、詳 細についてはいまだ明らかとなって いないのが現状である。



図1 光誘起 SRG 形成。アゾベンゼン系高分子の アモルファス薄膜に書込み光二光波を干渉露光する と(左)、物質移動が誘起されて、干渉縞に対応す る凹凸のレリーフが形成される(右)。

ところで筆者は、上述のフォトクロミックアモルファス分子材料を用いる光誘起物質移動 に関する研究を行っていくうちに、単結晶の表面でも光誘起 SRG 形成が可能ではないかと の思いに至った。分子構造が大きく変化するアゾベンゼン誘導体のフォトクロミック反応 は、単結晶のバルク中では起こりにくいと考えられるが、単結晶の表面はバルク中に比べて 束縛が小さいため、反応が進行して物質移動が誘起される可能性がある。もし、分子の配 向・配列が明確な単結晶を用いて光誘起 SRG 形成が可能であれば、その SRG 形成能を分子 構造や結晶構造と相関させて検討することにより、SRG 形成機構に関する新たな重要な知見 が得られると期待されるだけでなく、SRG 形成に与える分子の周囲の環境の影響など、さま ざまな新しい知見が得られると考えられる。このような観点から、アゾベンゼン系有機単結 晶を用いる光誘起 SRG 形成に関する研究を開始した。

2. アゾベンゼン誘導体単結晶を用いる光誘起 SRG 形成

筆者はまず手始めに、すでに結晶構造が知られている 4-(dimethylamino)azobenzene (DAAB) から研究に取りかかっ た。DAAB 単結晶の (001) 面に書込み光二光波 (488 nm、



入射角:+10° and -10°) を照射すると、結晶表面 に SRG が形成された (図 2)。²⁾ 筆者が知る限 り、単結晶表面における光誘起 SRG 形成の初め ての例である。その後、DAAB 結晶の (100) 面、³⁾ 4-aminoazobenzene 結晶の (001) 面、⁴⁾ および 4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]azobenzene と酢 酸エチルとの共結晶の (110) 面 ⁵⁾ についても光 誘起 SRG 形成が可能であることを確認してお り、アゾベンゼン系有機単結晶表面における光誘 起 SRG 形成が一般的な現象であることが示唆さ れる。





3. 光誘起 SRG 形成の試料配向依存性および書込み光偏光依存性^{2,3)}

DAAB 単結晶の (001) 面および (100) 面を用いて、光誘起 SRG 形成に与える試料配向お よび書込み光の偏光方向の影響を調べた。結晶の b 軸が s-偏光の偏光面に対して平行 (H 配 向) あるいは垂直 (V 配向)の二通りの試料配向を対象とし、書込み光には s-偏光あるいは p-偏光の二光波を用いて (図3)、試料の配向方向と書込み光偏光方向の組み合わせが異な る4種類の条件のもとで検討を行った。その結果、いずれの面においても SRG 形成は試料 の配向方向および書込み光の偏光方向に依存することが示された (表1)。

書込み光として s-偏光を用いた場合、H 配向 (No.1) に比べて V 配向 (No.2) の方がより 凹凸差の大きな SRG が得られた。DAAB の結晶構造(図3)から、DAAB の遷移モーメン



図3 DAABの結晶構造(上段)、試料の配向方向(中段)および書込み光の偏光方向(下段)

トの a 軸方向あるいは c 軸方向 の成分は b 軸方向の成分に比べ てより大きいと考えられ、照射 している s-偏光は、いずれの結 晶面についても V 配向の方が H 配向に比べてより効率的に結晶 の表面で吸収されるため、V 配 向の場合 (No. 2) により大きな 凹凸差の SRG が得られたと考 えられる。同様に、p-偏光を照 射した場合には、結晶の表面で より効率的に光を吸収する H 配

表1 DAAB 単結晶表面に形成された SRG の凹凸差

書き込み条件			凹凸差 [nm]	
No.	書込み光の	単結晶の	(001) 面	(100) 面
	偏光方向	配向方向		
1	S	Н	170 - 190	<i>a</i>
2	S	V	380 - 420	200 - 400
3	р	Н	130 - 160	70 - 150
4	р	V	<i>a</i>	<i>a</i>
光照射条件		光照射強度	10 mW x 2	50 µW x 2
		光照射時間	20 min	10 min

"SRG 形成はみとめられなかった

向 (No.3) の方が V 配向 (No.4) に比べてより SRG を形成しやすいと考えられる。

結晶表面における光の吸収効率が同程度と考えられる No.2 と No.3 を比較すると、いずれの結晶面についても、No.2 の方がより大きな凹凸差の SRG が得られた。No.2 と No.3 との

間で SRG 形成能が異なることは、アブ レーションや分解反応などの偏光方向に 依存しない現象が SRG 形成の主な原因で はないことを示しており、物質移動に よって SRG が形成されていることが示唆 される。また、No.2 の方がより大きな凹 凸差が得られるという本結果は、s-偏光 のほうが p-偏光に比べてより大きな SRG の形成を誘起できることを示している。 これまでに報告されているアモルファス 系材料を用いる光誘起 SRG 形成において は、p-偏光を用いる方が s-偏光を用いる 場合に比べてより大きな SRG を誘起でき ることが知られており、DAAB 単結晶表 面における光誘起 SRG 形成の機構がアモ ルファス系のそれとは異なることが示唆 され興味深い。

4. 光誘起物質移動の方向³⁾

図4a に示した光学系で三光波を照射 した場合、試料表面には図4b に示した ような光強度分布で光が照射されること になるため、三光波干渉露光により得ら



図4 a) 三光波照射実験の光学系. S: sample, P: polarizer, W: wave plate, M: mirror, B: beam splitter. b) 三光波干渉による試料表面の光強度分布. c) DAAB の (100) 面に三光波干渉露光すること により得られたレリーフの形状

れる表面レリーフの形状から、物質移動方向に関する知見が得られると考えられる。DAAB の(100)面について、V配向の試料にs-偏光の三光波(25 μW x 3)を5分間干渉露光した場 合、結晶表面には、谷の深さが光強度分布に対応するようなレリーフが得られた(図4c)。 このような形状のレリーフ形成は、明部から暗部に向かって物質移動が誘起され、光強度の 勾配の大きいところほど物質移動の速度が速いと考えることで説明できるため、DAAB単結 晶表面における物質移動が、アモルファス系で報告されているのと同様、明部から暗部に向 かって誘起されていることが示唆される。

5. DAAB 単結晶表面に形成された SRG の凸部の分子配向

形成した SRG の凸部に存在する分子の配向について知見を得るために、DAAB 単結晶の (100) 面を用いて以下のような実験を行った。V 配向の試料に s-偏光の書込み光で干渉露光 (50 μW x 2、5 min) を行った後、試料を 90°回転させて H 配向とし、ここに p-偏光の書込み

光で干渉露光 (50 μ W x 2、5 min) すると、試料表 面に二つの SRG を垂直に重ね書きした形状が得ら れた (図5)。これに対し、90°回転後の H 配向 の試料に s-偏光の書込み光で干渉露光 (50 μ W x 2、5 min) を行っても図5のような形状は得られ ず、90°回転させる前に形成したと考えられる単 純な SRG のみが観測された。この結果は、90°回 転前に形成した SRG の凸部に存在する分子が、結 晶構造を維持するように配向していることを示唆 している。光照射によって分子の配向があまり乱 れないことは、V 配向の試料に s-偏光の一光波を 照射した後に p-偏光の二光波を干渉露光しても SRG が形成されないことからも示唆される。



図5 直交する二つの SRG が重ね書 きされた DAAB (100) 面の表面形状の AFM 像

文献

- H. Nakano, T. Takahashi, T. Kadota, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **14**, 1157-1160 (2000); Y. Shirota, H. Utsumi, T. Ujike, S. Yoshikawa, K. Moriwaki, D. Nagahama, H. Nakano, *Opt. Mater.*, **21**, 249-254 (2003); H. Ueda, T. Tanino, H. Ando, H. Nakano, Y. Shirota, *Chem. Lett.*, **33**, 1152-1153 (2004); H. Nakano, T. Tanino, T. Takahashi, H. Ando, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **18**, 242-246 (2008).
- 2) H. Nakano, T. Tanino, and Y. Shirota, Appl. Phys. Lett., 87, 061910/1-3 (2005).
- 3) H. Nakano, J. Phys. Chem. C., in press (2008).
- 4) H. Nakano, 88th Annual Meeting of JCS, 3L7-39 (2008); H. Nakano, 57th SPSJ Annual Meeting, 1Pc129 (2008).
- 5) H. Nakano, ChemPhysChem, in press (2008).