

# 光相転移を利用した環境・情報材料

グループリーダー 佐藤 治

## 【基本構想】

21世紀は光の時代と言われている。大量の情報をより高密度に記録し、より高速に伝送するためには、光をベースにした新規デバイスの開発が不可欠である。一方、21世紀は生物の時代であるとも言われている。生物に由来する生命の神秘を探究することにより、生物からヒントを得た新規な概念、新規な材料を創製できる可能性がある。21世紀の研究のこの2本柱には、非常に緊密な関係がある。生物の多彩な色は、情報伝達などの重要な役割を果たしており、生物の世界は色の世界であるとも言えるからである。特に最近、生物体表面の微細かつ特殊な構造による発色 - “ 構造的発色 ” - がフォトニック結晶との関連から注目を集めている。

我々のグループでは、以上のような背景を踏まえ、電気及び光で作用する高密度光記録材料の開発、光応答性フォトニック結晶の開発、光を利用する環境センシング材料の開発を行ってきた。今回の報告会では、ここ1年間で得られた最新の成果を発表する。

### 1. 平成14年度の研究目的

これまでの研究成果をもとに以下の各項目を重点項目として研究を行った。

#### (1) 情報材料の開発

高度情報化社会を担うメモリー媒体として光子モードでの光記録材料の研究開発が進められている。私たちの研究グループでは「分子間相互作用に基づく協同効果を利用する」という分子設計指針をもとに、いくつかの新しい光スイッチング材料を開発してきた。例えば、光誘起原子価異性を示す  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tmeda})(3,5\text{-DBSQ})_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_{0.5}$  錯体、鉄三価で初めて Light Induced Excited Spin State Trapping (liesst) 現象が観測された  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  錯体、最初の分子性光磁石、鉄コバルトプルシアンブルー  $\{\text{Na}_x\text{Co}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z \cdot z\text{H}_2\text{O}\}$  などである。こうした、クリーンで操作性に優れた“光”を用いて物性を自由に制御できる新材料を開発することは今後ますます重要になっていくものと考えられる。

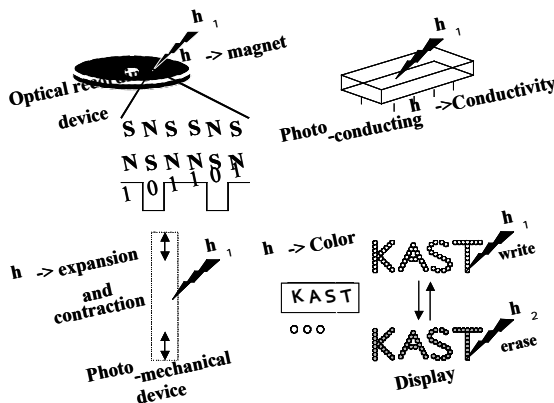


図.1 光スイッチング材料概念図

昨年までの研究を踏まえ、今年度我々が開発した物質は以下のようなものである。

- 1-1. Cu 光誘起構造異性材料
- 1-2. Co 原子価異性材料
- 1-3. Fe(II)光スピン転移材料
- 1-4. Fe(III)光スピン転移材料
- 1-5. FeCo プルシアンブルー (光誘起相転移材料)

#### (2) 環境材料の開発

最近フォトニック結晶の研究が盛んに行われている。フォトニック結晶は誘電率の異なる2種類以上の媒質を周期的に組み合わせて人工的に作られるものである。これらの材料を用いると、従来の方法では不可能な光の制御が可能になると考えられ、特に、無閾値レーザ、小型ファイバー、電磁場の遮蔽などへの応用が期待されている。また、フォトニック結晶を実際に応用していくためには、光の伝搬を光で制御できる新しい特性を付与することが不可欠であると考えられている。そこで我々は液晶を用い、屈折率の制御による光の伝搬の光制御を試みた。また、フォトニック結晶の新しい応用 -SERS 基板としての応用 & 超撥水性材料としての応用 -を提案した。具体的な研究項目は以下のようなものである。

- 2-1. SERS を利用したバイオセンサー開発のための銀コーティングオパール (逆オパール) 膜の作製
- 2-2. 光応答性フォトニック材料の開発
- 2-3. 超撥水性構造的発色材料の開発

### 2. 平成14年度の研究成果

代表的な成果を列挙する。

#### (1) 情報材料の開発

(a) Cu 錯体の光誘起スイッチングの実現へ向け、サーモ

クロミック Cu 錯体に着目し光照射効果に関する検討を行った。その結果、Cu 錯体の配位子金属間電子移動吸収に相当する光を照射すると、錯体  $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$  (1)、 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$  (2) (dieten = N,N-diethylethylenediamine)が光誘起構造異性を示すことを見出した。また、光照射後のパウダー X 線、X 線吸収スペクトルが高温相のものとは一致しないことから、光照射後の全体の構造は高温相と異なっていることがわかった。すなわち、光照射により誘起された相は熱平衡状態では現れない新物質相であることを見出した。

(b) 光誘起原子価異性を示す物質を新たに 2 種類見出した。また、光照射後の緩和温度の測定により、低温での緩和速度は温度に依存せず、トンネリングによる緩和が支配的であることが分かった。

(c) 光誘起スピン転移を示す新しい  $\text{Fe}^{\text{II}}$  錯体、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  錯体を開発した。また、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  錯体の高温相と低温相の構造を明らかにした。

(d) Na/CoFe プルシアンブルー類似物質は温度ヒステリシスを示す。今回、ヒステリシスを示す温度範囲内でナノ秒パルスレーザーにより光照射を行ったところ、相転移が誘起されることを見出した。

ANGEWANDTE  
CHEMIE  
INTERNATIONAL EDITION  
2003



WILEY-VCH

図 2. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* の表紙 (予定) Gu, Z.-Z., Uetsuka, H., Takahashi, K., Nakajima, R., Onishi, H., Fujishima, A. & Sato, O. "Structural Color and the Lotus Effect." *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, in press. (2003).

## (2) 環境材料の開発

(a) 銀や金をコーティングしたオパール膜を SERS 基板として利用することができることを提案した。抗原抗体反応などのタンパク質間の相互作用をこれまでより高感度に、再現性よくモニターできるので、バイオセンサーへの応用が考えられる。

(b) 液晶の光誘起相転移を利用し、光によりストップバンドを自由に制御できる新しいタイプのフォトニック材料を開発した。

(c) 逆オパールが構造的発色材料としてだけでなく、超撥水性の材料としても用いることができることを指摘し、実際に超撥水性構造的発色材料を作製した。また、表面構造を AFM で測定したところ、周期的なナノ構造をしていることを見出した。この研究の成果は本年度 (2003 年) の *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 誌の表紙を飾る予定である。

## 【参考文献】

1. 佐藤治, 光誘起電子移動に基づく光双安定分子磁性体の開発 *未来材料*, 2, 38-43 (2002).
2. 佐藤治, 光スイッチング物質の開発 ~ 光化学と超分子化学の接点 ~ *光化学*, 32, 114-121 (2001).
3. 顧忠沢, 佐藤治, 光応答性構造的発色材料の開発 ~ ダイナミックフォトニック結晶 ~ *応用物理*, 71, 336-339 (2002).
4. Y. Yokoyama, K. Takahashi, O. Sato, A New Metastable Photoinduced Phase of Cu(II) Ethylenediamine Complexes Studied by X-ray-absorption Fine-structure Spectroscopy. *Phys. Rev. B*, submitted.
5. S. Kubo, Z. -Z. Gu, K. K. Takahashi, Y. Ohko, O. Sato, A. Fujishima, Control of the Optical Band Structure of Liquid Crystal Infiltrated Inverse Opal by a Photo-induced Nematic-Isotropic Phase Transition. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10950-10951 (2002).
6. S. Hayami, Z. -Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, Fe(III) Spin-Crossover Compound with a Wide Apparent Thermal Hysteresis around Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11644-11650 (2001).
7. Z. -Z. Gu, S. Hayami, S. Kubo, Q. -B. Meng, Y. Einaga, D. A. Tryk, A. Fujishima, O. Sato, Fabrication of Structured Porous Film by Electrophoresis. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 175-176 (2001).
8. S. Hayami, Z. -Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, First Observation of Light Induced Excited Spin State Trapping for an Iron(III) Complex. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7126-7127 (2000).
9. Z. -Z. Gu, Q. -B. Meng, S. Hayami, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, Control of Photonic Band Structure by Molecular Aggregates. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10730-10731 (2000).
10. Z. -Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, Photochemically Tunable Colloidal Crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12387-12388 (2000).
11. Y. Einaga, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, Photofunctional Vesicles Containing Prussian Blue and Azobenzene. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3745-3750 (1999).