

# 光科学重点研究室 光機能材料グループ

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、(a)光誘起金属金属間電子移動(MMCT)、金属配位子間電子移動(MLCT)を利用した光磁気材料の開発、(b)初めてのFe(III)光スピン転移材料-Fe(pap)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>-の開発、(c)最高の緩和温度を有するFe(II)光スピン転移材料-Fe(CN)<sub>2</sub>(MC)-の開発、(d)新規光誘起原子価異性材料(Co錯体)の開発、(e)光誘起構造異性物質(Cu錯体)の開発、(f)コロイド結晶の結晶構造の光制御、(g)フォトニック結晶のバンド構造の光制御、(h)巨大なヒステリシスを示す材料の開発などに成功している(図1)。

昨年度は、新しい光機能性材料の開発を目指し、(1) 照射によるストライプパターン形成、(2) 光双安定材料の電流スイッチング効果、(3) 照射と表面処理によるフォトニック結晶のバンド構造の制御、(4) 超撥水表面の開発に関し検討を行い、いくつかの興味深い現象を見出した。

## 1. 平成15年度の研究目的

光による物性制御、機能性界面の形成を柱に研究を行った。具体的な研究成果は以下のとおりである。

### (1) 光スイッチング材料の開発(図1、2)

光スイッチング特性を示す新物質開発のための設計指針はこれまで必ずしも明らかにされていなかった。我々は、

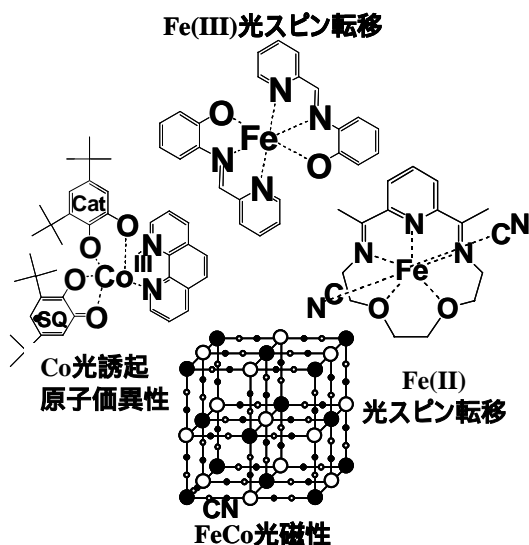


図1. 光応答性物質

ブルシアンブルー型光応答性物質の物性、物理分野における光誘起相転移現象に関する一連の研究、液晶フォトニクスなどに関する知見をもとに、単一分子レベルでの分子設計(擬縮退したエネルギー構造を持つ分子の設計)と、配位結合、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用などの非共有結合を用いた超分子設計(分子間相互作用-協同効果の設計)を組み合わせることにより合理的に双安定性を示す分子性材料を設計できることを示し、実際にこの方針に従い様々な光応答性物質の開発に成功した。また、昨年は2-ステップ転移を示すFe(III)錯体の開発に成功している。今年度は2-ステップ転移を示すFe(III)錯体の光効果を検討し、照射

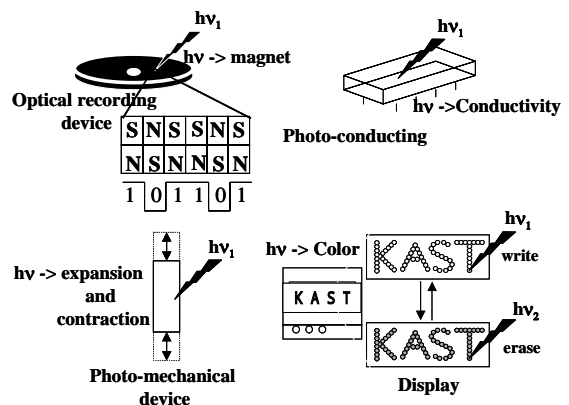


図2. 光スイッチング材料概念図

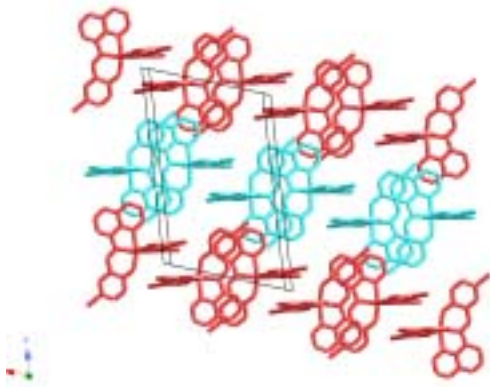


図 3.  $[\text{Fe}(5\text{-Br-qsal})_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  のストライプ構造

射によってストライプ構造（ナノ構造）を得ることができることを見出した。

### (2) 光双安定材料の電流スイッチング効果

プルシアンブルー類似体は、組成を調整することで磁気特性や光応答性を制御することができる分子性磁性材料として注目されている。特にコバルト - 鉄プルシアンブルーは、温度変化や光によって  $\text{Fe} - \text{CN} - \text{Co}^{\text{HS}}$  (HS: 高スピン) の状態から  $\text{Fe} - \text{CN} - \text{Co}^{\text{LS}}$  (LS: 低スピン) の状態への相転移が可逆的にスイッチすることが明らかになっている。本年度はこのような様々な機能性を持つプルシアンブルー類似体に、さらに電気的な機能性を見出すことができないだろうか、という考えから、プルシアンブルー類似体の電気的特性を検討した。その結果、Rb-Fe-Co プルシアンブルーの電気的特性が通常の物質のようにオームの法則に従わず、ある閾電圧で急激に電流が流れるようになることを見出した。試料に直列に接続した保護抵抗にかかる電圧を差し引き、試料自身にかかる電圧と電流のプロットを行うと負性抵抗を示すことがわかった。

### (3) 光応答性フォトニック結晶

液晶は光学的異方性があり、光の入射方向によって異なる屈折率を示す。また、相転移によっても屈折率は大きく変化し、等方相では光学的異方性が失われる。このような性質から、液晶をコロイド結晶の空隙に充填し、液晶の状態を変化させることで、ストップバンドの変化を誘起する

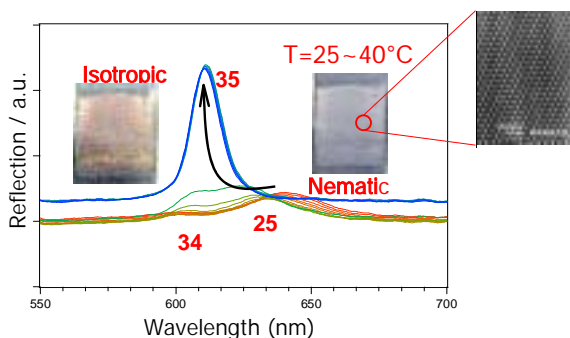
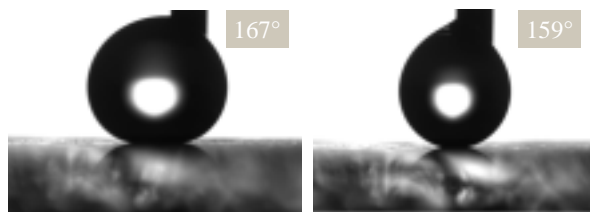


図 4 チューナブルフォトニック結晶



After Modification with alkylfluorosilane, the ZnO film showed superhydrophobicity

図 5 疎水性界面

ことができる。本年度は基板に表面処理を施し、液晶の並び方向を制御することによって、片方のストップバンドだけを選択してとり出せることを示すことに成功した。

### (4) 超撥水表面

電気化学的手法を利用して電極表面に酸化亜鉛のナノ構造を作製し超撥水表面を形成することに成功した。電気化学的に作製した酸化亜鉛膜の SEM 写真をとったところ、酸化亜鉛がナノスケールの棒状構造をしていることがわかった。平均的なカラムの直径は約 125nm であり、密度は 24 カラム/ $\mu\text{m}^2$ であった。フッ素コーティング後の接触角測定から、前進接触角は  $167 \pm 0.7^\circ$ 、後退接触角は  $159 \pm 0.8^\circ$ であることがわかった。また、対照実験として、酸化亜鉛単結晶表面を同じ手法で撥水処理し、接触角を測定したところ、前進角、後退角はそれぞれ  $112^\circ$ 、 $82^\circ$ であった。このことは、我々が作製した酸化亜鉛膜の接触角が大きいのは、表面のナノ構造によることを示唆している。さらに、酸化亜鉛が光触媒であることを利用して、光照射によりパターンを作製することを試みた。その結果、光を照射したところは表面をコートしている分子が分解し親水性になり、撥水性と親水性のパターンを形成できることが証明できた。

### 2. 課題及び今後の展望

光による、ナノ磁性体、伝導体の開発を行うとともに、チューナブルフォトニック結晶の実用化を目指したいと考えている。また、超撥水材料に関しては、より撥水性に優れた材料の開発と後退接触角の大きい材料の開発を進め、新しいコーティング材料としての応用の可能性を探りたいと考えている。

#### 【参考文献】

1. 佐藤治 分子性光誘起磁性物質の開発～光化学の新領域 *応用物理*, 72, 731-735 (2003)
2. 佐藤治 分子性光誘起磁性物質開発の最近の進展 *固体物理*, 38, 166-174 (2003)
3. Sato, O., Optically Switchable Molecular Solids: Photoinduced Spin-Crossover, Photochromism and Photoinduced Magnetization. *Acc. Chem. Res.*, 36, 692-700 (2003).

4. Sato, O., Hayami, S., Einaga, Y. & Gu, Z.-Z. Control of the Magnetic and Optical Properties in Molecular Compounds by Electrochemical, Photochemical and Chemical Methods. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76, 443-470 (2003).
5. Li, G., Akitsu, T., Sato, O., Einaga, Y. Photoinduced Magnetization for Cyano-bridged 3d-4f Hetero-bimetallic Assembly  $\text{Nd}(\text{DMF})_4(\mu\text{-CN})_5\text{Fe}(\text{CN})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$  (DMF=N,N-dimethylformamide) *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 12396-12397 (2003).
6. Liu, H.-W. Matsuda, K. Gu, Z.-Z., Takahashi, K. Cui, A.-L. Nakajima, R. Fujishima A. & Sato, O. Reversible Valence Tautomerism Induced by a Single-Shot Laser Pulse in a Cobalt-Iron Prussian Blue Analogue. *Phys. Rev. Lett.* 90, 167403-1-167403-4 (2003).
7. Yokoyama, T. Takahashi, K & Sato, O. A New Meatsatble Photoinduced Phase of Cu(II) Ethylenediamine Complexes Studied by X-ray-absorption Fine-structure Spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 67, 172104-1-1712104-4 (2003).
8. Kubo, S., Gu, Z.-Z. Takahashi, K., Fujishima, A., Segawa, H. & Sato, O. Tunable Photonic Band Gap Crystals based on a Liquid Crystal-Infiltrated Inverse Opal Structure *J. Am. Chem. Soc.*, 126, in press (2004).
9. Zhang, X.-T. Sato, O. & Fujishima, A. An Ultrahydrophobic Surface Comes from ZnO Free-Standing Columns *Langmuir*. in press.
10. Takahashi K & Sato, O. submitted to *J. Am. Chem. Soc.*

# 多重機能性分子性物質

佐藤 治、高橋 一志\*

## 1. はじめに

光応答性材料は光により高速かつ微小領域に対して、情報の書き込みと読み取り消去可能な次世代の記録材料として近年注目を集めている。これまでに知られている光応答性を示す分子性固体としては、例えば金属錯体では、ブルシアンプルー類縁体の光誘起磁石、鉄スピクロスオーバー錯体の光誘起スピン転移 (Light-induced Excited Spin State Trapping (LIESST)) 現象、ニトロプルシドやコバルトニトロ錯体などの光誘起構造異性、コバルト原子価異性錯体の光誘起原子価異性などが知られている。また一方、有機化合物では、サリチリデンアニリン類、ジアリールエテン類、フルギド類など有機フォトクロミック分子として知られる化合物群が知られている。このように数多くの研究がなされてきたが、いずれもまだ実用化には至っていない。その理由としては、光誘起準安定状態の熱的不安定性、光による劣化に基づく不可逆性などが挙げられる。概して、金属錯体は熱安定性に劣り、有機フォトクロミック分子は光劣化による影響が大きい。このようなことをふまえ、筆者は金属錯体の熱不安定性の克服、具体的には光誘起準安定状態からの緩和温度の向上を目指した物質の開発、誘導体化や機能性の付加を目指した新しい錯体の開発、これまでに光応答性を示すことが知られていなかった双安定性錯体に対して光応答性の検討について研究を行った。

## 2. 実験と結果

### 2.1 新規鉄(III)スピクロスオーバー錯体の開発

#### 2.1.1 配位子と錯体[Fe(III)(qsals)<sub>2</sub>]Xの合成

新規鉄(III)錯体合成は対応する置換サリチルアルデヒドと9-アミノキノリンの脱水縮合反応により、配位子であるqsal誘導体を合成し、続いて鉄(III)塩と混合することにより錯体を得た。以後、興味深いスピン転移、並びにLIESST現象が観測された[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>とそのメタノール包接体[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OHについて詳細な報告を行なう。この錯体は、5-プロモサリチルアルデヒドと9-アミノキノリンをメタノール中加熱還流し、5-Br-qsalをオレンジ色粉末として得た。次に、この配位子と硝酸鉄(III)を室温メタノール中攪拌することで暗褐色粉末として[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>を単離した。続いてメタノールから再結晶を行なうと、黒色針状晶

の[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OHを得ることができた。錯体の組成は元素分析により決定した。

#### 2.1.2 [Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>の磁気特性

錯体の磁気的性質を調べるため、SQUIDにより磁化の温度依存性を測定した。室温から5Kへ急冷したところ、室温での高スピン状態が凍結された。続いて昇温すると、80K付近で低スピン状態へと緩和し始めた。さらに昇温すると、170Kを中心に $\chi_M T$ の増加が観測され、スピン転移が起きたことが示唆された。一方、温度を下げていくと、120Kを中心に $\chi_M T$ が減少し、低スピン状態へのスピン転移が観測された。このように急冷による凍結効果及び幅約50Kのヒステリシスループを示すことは、この錯体では強い協同効果が働いていることを表している。また、大きなヒステリシスループは再現性よく確認された。

#### 2.1.3 [Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>の光応答性

鉄(III)錯体[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>の光照射による磁化の変化を測定した。5Kで低スピン状態(最安定状態)のサンプルに830nmの光を照射したところ、低スピン状態で約0.7 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup>だった $\chi_M T$ の値が、約2.7 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup>まで増加した。これは、光照射により低スピン状態(最安定状態)から高スピン状態(準安定状態)へのスピン転移が起きたことを示している。これまでメスバウアースペクトルにより鉄(III)スピクロスオーバー錯体のLIESSTが確認されているが、このように、光照射により磁化の大きな増大が観測されたのは初めての例である。また、光照射後昇温したところ、この高スピン状態は35K付近まで安定に保持されるが、この温度を過ぎると52Kと77Kの2段階で緩和し、低スピン状態に戻ることが分かった。続いて、5Kで光誘起高スピン状態のサンプルに660nmの光

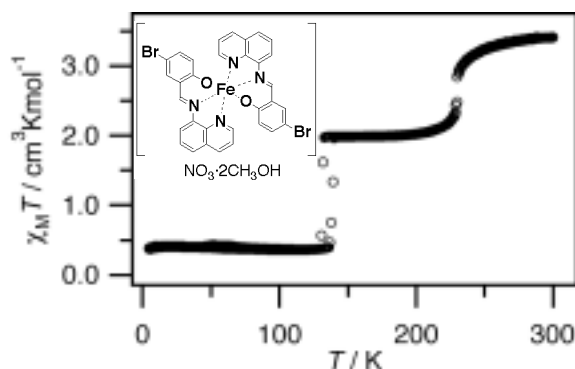


図1. Fe(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OHの磁気特性

を照射すると磁化の減少がみられた。これは光照射により高スピン状態(準安定状態)から低スピン状態(最安定状態)への逆 LIESST が起きたことを示している。

#### 2. 1 . 4 [Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OH の磁気特性

鉄(III)錯体[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>をメタノールから再結晶することにより得られた黒色の針状結晶[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OHはSQUIDによる磁気測定の結果、母錯体とは明らかに異なる磁気挙動(図1)を示した。5 K から昇温したところ、 $T_c(1st) = 137$  K で急激に $\chi_M T$ の値が増加し、さらに昇温を続けると $T_c(2nd) = 228$  K でもう一度 $\chi_M T$ の値が増加した。逆に250 K から温度を下げたところ、 $T_c(2nd) = 228$  K で $\chi_M T$ の値が減少し、さらに温度を下げると $T_c(1st) = 132$  K で急激に $\chi_M T$ の値が減少した。このような挙動は何度繰り返しても再現された。つまり、この錯体は、スピン転移が二段階で生じ、低スピン状態、高スピン状態、そして、それら二つの間にある中間状態に分けられる。今までに報告されている二段階スピン転移を示す錯体は、一段階目と二段階目の転移の間が連続しているものが多い。しかし、この錯体は中間状態が比較的長く(約85 K)、この中間状態の錯体のスピン状態、構造的特性などに興味を持たれる。そこで、100 K、173 K、273 Kにおいて、それぞれ単結晶構造解析を行い、結晶構造の観点からスピン状態について検討を行った。

#### 2. 1 . 5 [Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OH の各相での結晶構造

新規鉄(III)錯体[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OHの100 K、173 K、273 KでのX線構造解析に成功した。この錯体は、磁化測定から100 Kで低スピン状態、273 Kで高スピン状態として存在するものと考えられる。実際、配位子の四つの窒素原子と二つの酸素原子が配位しており、その結合距離は、100 Kにおいて、低スピン状態の鉄三価の値とほぼ一致する。また、273 Kにおいては100 Kの時より結合距離が長く、高スピン状態であることが示唆される。分子構造としては二つの三座配位子5-Br-qsalがFeに対して、互いに直交した形で配位している。隣接する配位子同士の平面を重なり合わせることで、相互作用による一次元鎖を形成している。また、分子は一次元鎖のなかでダイマー化していることが分かった。以前にFe(III)光誘起スピン転移錯体として報告されている[Fe(pap)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oや[Fe(qsal)<sub>2</sub>]NCSe·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>も類似した構造を形成しているが、最近接の配位子間の面間距離は3.5 Åであり、錯体[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OHの最近接の配位子間の面間距離約3.21 Åの方がより強い分子間相互作用が働いていると考えられる。このような強い

相互作用は臭素基の置換基効果によるものと考えられる。つまり、電子求引性である臭素基を修飾したことにより、臭素が置換しているサリチルアルジミン部位の電子は欠乏状態となり、一方、キノリン側は置換基の影響を受

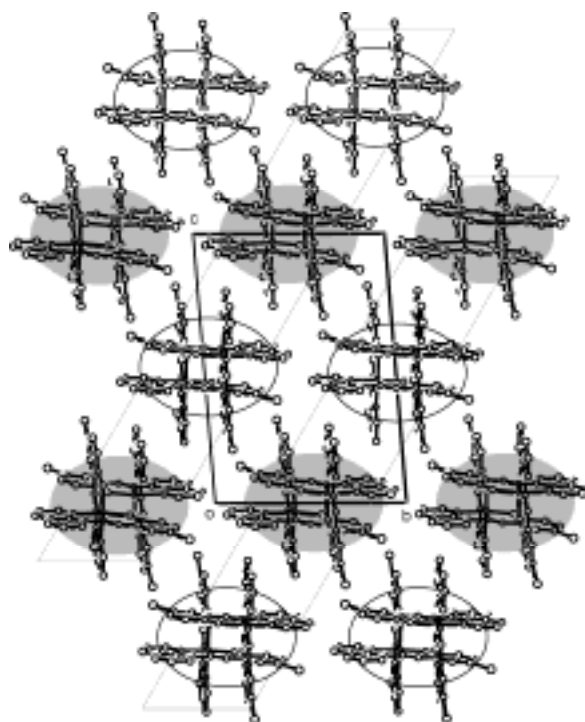


図2. [Fe(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OHの173 Kの構造

けないため電子不足になることはない。電子欠乏状態であるサリチルアルジミン側とそうでないキノリン側が、静電的に強く引き寄せられることによって強い相互作用が生まれたものと推測できる。また、相互作用による一次元鎖と一次元鎖の間にも平面の重なりが存在する。このように、相互作用に基づく二次元シート構造が形成されている。

中間状態(173 K)の結晶構造(図2)は、基本的に高スピン状態、低スピン状態の結晶構造と類似しているが、特徴的な相違点はいくつか存在する。まず、結晶学的に高スピン状態と低スピン状態の結晶構造は一分子が独立なのに対して、中間状態では二分子が独立で存在する。配位結合長から二分子の内、片方の分子の高スピン状態、もう一方の分子が低スピン状態であることが示唆される。これらの分子の結晶中での分布を見ると大変興味深い(図2)。まず、相互作用からなる一次元鎖の中では、スピン状態が揃っていることが分かる。さらに、横方向の重なりではスピン状態が低スピン( )、高スピン( )、低スピン( )...と、交互に存在していた。その結果、二次元的な相互作用のシート構造(図2中の平行四辺形で囲まれた部分)の中では、低スピンと高スピンのストライプパターンが形成されていることが明らかとなった。一般的に、相互作用が強いところではスピン状態が違うもの(反強磁性的と呼ぶことにする。)が安定で、弱いところではスピン状態が同じもの(強磁性的と呼ぶことにする。)が安定であると考えられているが、この結晶構造から必ずしもそのようなことは無いことが示された。積層していることが分かった。磁気測定より、結晶状態の173 K付近における $\chi_M T$ の値は約 $2 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ であった。この値は、鉄三

価の低スピン状態と高スピン状態の $\chi_M T$ の理論値(低スピン =  $0.375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ , 高スピン =  $4.375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ )の半分 ( $2.375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ )と近い値である。このような磁気特性の結果は、構造解析の結果(173 Kにおいて低スピン状態と高スピン状態が積層している)と一致すると考えられる。

### 2.1.6 [Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OHの光応答性

鉄(III)錯体[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OHの光照射による磁化の変化測定した。5 Kで低スピン状態(最安定状態)のサンプルに830 nmの光を照射したところ、 $\chi_M T$ の値が、高温相の約半分にまで増加した。これは、光照射により低スピン状態(最安定状態)から高スピン状態(準安定状態)へのスピン転移が起きたことを示している。また、半分しか変化しないことは、光照射によりストライプ構造が形成されたことを示唆している。このように、光照射により磁化の大きな増大が観測され、ストライプ構造が形成されたのは初めての例である。

## 3.1 FeCo プルシアンブルーの電場応答

### 3.1.1 FeCo プルシアンブルーの非線形伝導

分子性物質の中には、半導体特性及びイオン伝導性を示すものがある。最近、固体電気化学が発展し、これらの物質に1~2ボルト程度の電場を印加すると固体状態で酸化還元反応が誘起されることが報告されている。しかしながら、一般にこれまでは、上述のように数ボルトという小さい電場の下での物性しか検討されておらず、イオンの動きと電子あるいは磁気的特性がカップリングした機能は報告されていない。そこで、我々は、イオンの流れと伝導性や磁性、光磁気特性が結合した新しい特性が見出されることを期待してこれらの物質の電場応答性について検討を行い非線形伝導が現れることを見出した。

電流-電圧測定は、サンプルをペレット状に圧縮し、二端子電極により測定を行った。また保護抵抗として800 Kの抵抗を直列につないだ。電圧を50Vに設定し、抵抗の温度変化を測定したところ、温度の低下とともに抵抗が増大する典型的な半導体的な挙動を示した。一方、高い電圧下では、図3に示すように非線形な伝導挙動を示すことがわかった。すなわち、0Vから徐々に印加電圧を上げていくと、ある閾電圧で急激に電流が増加し、低抵抗状態へと変化した。試料内部の変化を調べるために、電流-電圧曲線から電流密度(J)と電場(E)の係数に換算したところ、 $dJ/dE < 0$ となる負性抵抗が現れることがわかった。これまでに負性抵抗が報告されている物質としてCu-TCNQがある。この物質の場合、電場により相転移( $\text{Cu}^+ \cdot \text{TCNQ}^- \leftrightarrow \text{Cu}^0 \cdot \text{TCNQ}^0$ )が誘起されていることが示唆されている。そこで、本物質においても同様な現象が起きているか否かを確認するために、顕微IRによる測定を行った。その結果、電圧印加前後でCN伸縮振動の吸収に明確な変化は観測されなかった。このことから電子移動を伴うマクロな相転移( $\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{III-LS}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III-LS}}\text{-CN-Co}^{\text{II-HS}}$ )はおきていないことが示唆された。また、プルシアンブルー類似物質は

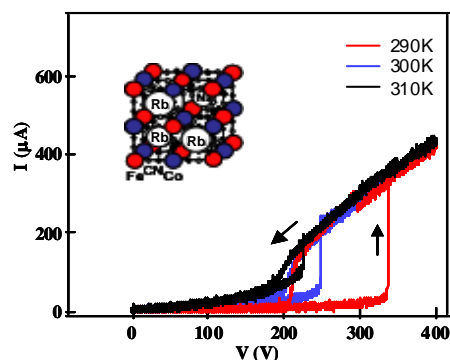


図3. FeCo プルシアンブルーの非線形伝導

固体状態で電場により酸化還元反応を誘起できることが知られている。しかし、電極両端でCN伸縮振動の吸収に差が見られないことから、この可能性も否定できる。現在のところ、今回見出された現象のメカニズムは明らかにされていないが、アモルファスカルコゲナイド薄膜で見出された電流スイッチング現象が参考になるかもしれない。アモルファスのスイッチング現象は、熱的な励起ではなく、電場印加により両電極の部分でのショットキー障壁から電子とホールがトンネル電流によりダブル注入されるものと考えられている。この可能性を含め、今後さらに検討していきたいと考えている。

## 3. 考察及び今後の展望

新規鉄(III)スピנקロスオーバー錯体の開発に成功した。その中でも[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>は大きなヒステリシスを持ち、LIESSTを示す四例目の錯体であることが明らかになった。特にこれまでのLIESSTの結果とは異なり、明らかな磁化の増大が観測された初めての錯体である。これは鉄(III)においてもさらに新しい錯体の開発が可能であることを示している。また、メタノール包接体[Fe(III)(5-Br-qsal)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OHでは、中間状態の長い二段階スピン転移を見出した。X線構造解析の結果、中間状態ではスピン密度のナノメートルスケールのストライプパターンが形成されていることが分かった。この現象の一般性については明らかではないが、Fe(II)スピנקロスオーバー錯体で同様な現象を再現できれば、ナノスケールの線加工などへの応用が期待される。

FeCo プルシアンブルーで今回見出した電場スイッチング現象は、磁気物性、光磁気特性にも影響を与えられ、磁性や光磁気特性の電場制御へと繋がる可能性を秘めており大きく発展する可能性がある。今後電場下での磁性の測定を行う予定である。

### 【参考文献】

1. 佐藤治 分子性光誘起磁性物質の開発～光化学の新領域 *応用物理*, 72, 731-735 (2003)
2. 佐藤治 分子性光誘起磁性物質開発の最近の進展 *固体物理*, 38, 166-174 (2003)
3. Sato, O., Optically Switchable Molecular Solids: Photoinduced Spin-Crossover, Photochromism and

- Photoinduced Magnetization. *Acc. Chem. Res.*, 36, 692-700 (2003).
4. Sato, O., Hayami, S., Einaga, Y. & Gu, Z.-Z. Control of the Magnetic and Optical Properties in Molecular Compounds by Electrochemical, Photochemical and Chemical Methods. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76, 443-470 (2003).
  5. Li, G., Akitsu, T., Sato, O., Einaga, Y. Photoinduced Magnetization for Cyano-bridged 3d-4f Hetero-bimetallic Assembly  $\text{Nd}(\text{DMF})_4(\text{m-CN})_5\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (DMF=N,N-dimethylformamide) *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 12396-12397 (2003).
  6. Liu, H.-W. Matsuda, K. Gu, Z.-Z., Takahashi, K. Cui, A.-L. Nakajima, R. Fujishima A. & Sato, O. Reversible Valence Tautomerism Induced by a Single-Shot Laser Pulse in a Cobalt-Iron Prussian Blue Analogue. *Phys. Rev. Lett.* 90, 167403-1-167403-4 (2003).
  7. Yokoyama, T. Takahashi, K & Sato, O. A New Meatsatble Photoinduced Phase of Cu(II) Ethylenediamine Complexes Studied by X-ray-absorption Fine-structure Spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 67, 172104-1-1712104-4 (2003).
  8. Takahashi K., Nakajima, R., Gu, Z. -Z., Yoshiki, H., Fujishima, A. & Sato, O. Unusually Long-Lived Light-Induced Metastable State in a Thermochromic Copper(II) Complex. *Chem. Commun.*, 1578-1579 (2002).
  9. Hayami, S., Gu, Z.-Z., Yoshiki, H., Fujishima, A. & Sato, O. Iron(III) Spin-Crossover Compounds with a Wide Apparent Thermal Hysteresis around Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 11644-11650 (2001).
  10. Takahashi K & Sato, O. submitted to *J. Am. Chem. Soc.*

# Preparation of Superhydrophobic Surface From Nanocolumnar ZnO Surface<sup>1</sup>

Zhang Xin-Tong

## 1. Introduction

Water repellency of solid surfaces is important for many biological processes and numerous industrial applications. In recent years, the super water-repellent surface, i.e. superhydrophobic surface has attracted broad attention in both scientific and technologic fields.<sup>2</sup> This special surface is characteristic of very large contact angle and very weak adhesion of water. Its applications cover a wide range of fields including self-cleaning coatings, non-sticking surface, non-friction fluid transportation, microfluidic devices, and smart coatings responded to light, heat, electricity and chemical solvents, etc

### 1.1 Fundamentals of Superhydrophobicity

Surface roughness played decisive role in the water contact angle (CA) for an actual solid surface. There have been two models that describe the water CA on an actual rough surface. One is the Wenzel's model (eq.1)

$$\cos \theta_{\#} = r \cos \theta \quad (1)$$

Here the apparent water CA ( $\theta_{\#}$ ) is enlarged from the intrinsic CA ( $\theta$ ) by the roughness ( $r$ ) of columnar film if  $\theta$  is larger than  $90^{\circ}$ . The other one is the Cassie's model (eq. 2)

$$\cos \theta_{\#} = f_1 \cos \theta - f_2 \quad (2)$$

Here the apparent CA ( $\theta_{\#}$ ) is determined by the surface fraction of solid ( $f_1$ ), intrinsic CA ( $\theta$ ) and surface fraction of air ( $f_2$ ) together. The higher  $f_2$  is in the Cassie's formulas, the larger apparent contact angle  $\theta_{\#}$  will be if  $\theta$  is larger than  $90^{\circ}$ . Theoretically,  $\theta_{\#}$  can be enlarged as large as  $180^{\circ}$  by manipulating the microtexture of a hydrophobic solid surface.

The  $\theta_{\#}$  and  $\theta$  described above are static CA. However, in practice we always deal with dynamic CA, i.e. advancing angle and receding angle. These two angles are always not the same value. As a result, the CA hysteresis defined as the difference between advancing and receding angles becomes a very important parameter for evaluating the adhesive property of an actual solid surface. It has also been

reported that the Cassie's type surface is superior to the Wenzel's type surface in reducing the CA hysteresis. The model for Cassie's surface is microcolumnar surface.

### 1.2 Research Background of Superhydrophobic Surface

Numerous methods have reportedly created ultrahydrophobic surfaces with static water contact angle (CA) higher than  $150^{\circ}$  by either enlarging the roughness of hydrophobic surfaces or modifying rough surfaces with materials of low surface free energy. Our group also reported the very interesting superhydrophobic surface from inverse opals.<sup>3</sup> However, large dynamic water CAs, i.e. both advancing angle ( $\theta_A$ ) and receding angle ( $\theta_R$ ), as well as small CA hysteresis are more important for practical water-repellent applications and should be considered for the designing of real water ultra-repellent surfaces. Up to now, there are very few studies on ultrahydrophobic surface that reported both water advancing and receding angle exceeded  $150^{\circ}$ . Instead, the natural lotus leaves shows an ideal non-sticking superhydrophobic surface.

### 1.3 Purpose And Route of the Present Research

The purpose of this research is to prepare non-sticking superhydrophobic surface by chemically mimicking the surface microtexture of lotus leaf. In addition, we expect to prepare a superhydrophobic surface that could show response to external fields such as light.

We selected ZnO as the model material for the present research. The semiconductor characteristics of ZnO makes it possible to have response to light. In addition, the hexagonal crystal structure of ZnO allows the possibility to grown columnar ZnO structure by easy chemical method.

In our study, we succeeded in preparing ZnO nanocolumnar surface by a very simple electrochemical deposition method. This surface



showed extremely excellent superhydrophobic property after modified with a monolayer of alkylfluorosilane. We observed both advancing and receding angles larger than  $150^\circ$  with a very small hysteresis of  $8^\circ$ . No water can stay on such a surface even placed horizontally. In addition, we succeeded in patterning the surface into superhydrophobic- superhydrophilic micropattern with ultraviolet light.

## 2. Experiments and Results

ZnO columnar films were prepared by cathodic electrodeposition in a standard three-electrode reactor at  $70^\circ\text{C}$ , using an aqueous solution of  $1\text{mM ZnCl}_2$  (Wako) and  $0.1\text{ M KCl}$  (Wako), saturated with  $\text{O}_2$  by bubbling. The electrodeposition of ZnO films was carried out at  $-1\text{ V vs. SCE}$ , on a conductive glass substrate ( $1.5 \times 3\text{ cm}^2$ ) covered by fluoride-doped tin oxide film (Asahi), using Pt as counter-electrode.  $\text{O}_2$  molecules were reduced to hydroxyl anions at the surface of conductive glass substrate, and then ZnO nanocolumns grew on the substrate by precipitation reaction after the process of heterogeneous nucleation. The growth mechanism of ZnO nanocolumns by electrodeposition was possibly similar to that of the solution deposition of ZnO microrod array reported elsewhere, except that in the latter case hydroxyl anions were produced by chemical reaction instead of electrochemical reduction of  $\text{O}_2$  molecules. At deposition current of  $0.8\text{ mA/cm}^2$ , ZnO nanocolumns grew to ca.  $1\mu\text{m}$  in length in 60 min. The ZnO film was then rinsed with deionized water (Millipore,  $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ), dried with dry  $\text{N}_2$ .

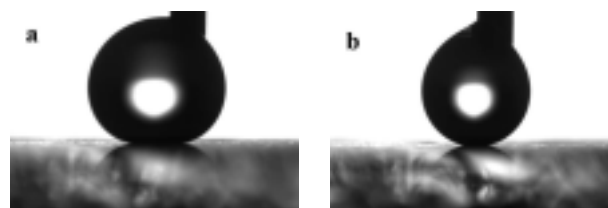


**Fig.1 Electronic micrograph of ZnO nanocolumnar surface prepared by electrodeposition**

Fig.1 shows the electron micrographs (SEM, JEOL JSM5400) of the ZnO columnar film. Columns with

an average diameter of  $125\text{ nm}$  stand on the substrate in a disordered way with a density about  $24\text{-columns}/\mu\text{m}^2$ . The nanocolumns were hexagonal phase of ZnO as measured by X-ray diffraction. The cross-section of each nanocolumn could be clearly identified as hexagonal in electron micrograph at higher magnification, which indicates the good crystallinity of ZnO columns.

We treated the ZnO films with the refluxing vapor of heptadecafluorodecyltrimethoxysilane (Toshiba silicone) in anhydrous toluene (Wako) for 2 hours to render the surface ultrahydrophobic. CAs of water on the films were measured with a contact angle meter (Dropmaster 500, Kyowa Interface Science). Dynamic advancing and receding angles were recorded with a digital camera and analyzed by the commercial FAMAS software automatically while water was added to and withdrawn from the drop, respectively.



**Fig.2 Optical photograph of a water drop on the ZnO nanocolumnar surface modified with a monolayer of fluoroalkylsilane. (a) was taken when the drop was swollen, while (b) was taken when the drop was shrunk on the surface**

The value reported were averages of five measurements made on different positions of the surface. Fig.2 shows the photographs of water droplet on FAS-modified ZnO columnar surface at advanced and receded state, respectively. The advancing angle of water on the surface was measured as  $167.0 \pm 0.7^\circ$ , while the receding angle was  $159.0 \pm 0.8^\circ$ . The low standard deviations in both advancing and receding angle demonstrate that the surface is uniform in ultrahydrophobicity. The CA hysteresis of water on the surface is only  $8^\circ$ . Any effort to measure the static contact angle of water on such a surface was failed by the sessile method since the water drop could not be put onto the surface. However, the static CA should be close to the advancing angle of  $167^\circ$  according to the literature. Water dropped onto the horizontal FAS-modified ZnO columnar surface rolled

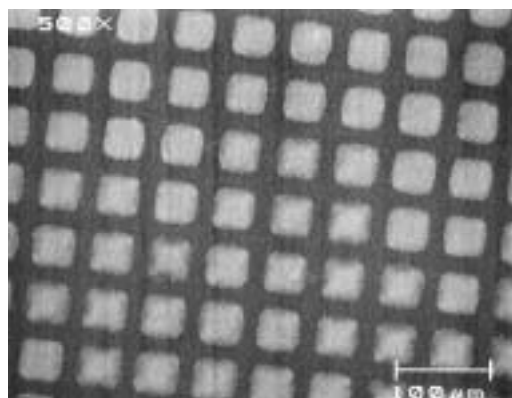
spontaneously due to the very small value of CA hysteresis.

In control experiments, we modified the polished surface of ZnO single crystal (0001 face, MTI corp.) with a monolayer of FAS. This flat ZnO surface only showed a water contact angle of  $\theta_A/\theta_R = 112^\circ/82^\circ$ . Thus, the ultrahydrophobic behavior of columnar FAS-modified ZnO film must come from its special surface texture.

The present ultrahydrophobic ZnO film belongs to the Cassie's type instead of the Wenzel's type due to its extremely small contact angle hysteresis ( $\sim 8^\circ$ ) of water. Although the average diameter of ZnO columns is only 125 nm, yet their packing density (ca. 24-columns/ $\mu\text{m}^2$ ) is high enough for keeping water droplets on the top of the composite surface. This results in discontinuous three-phase (air-liquid-surface) contact line of a water droplet in contact with this surface and consequently rather small contact angle hysteresis. Dynamic CAs of water on such a surface are enlarged to more than  $150^\circ$  due to the vast surface fraction of air ( $f_2$ ) on the composite surface.

Water CA on the FAS-modified ZnO columnar film showed negligible change after storage over half year, but was found reduced from  $167^\circ$  to  $< 5^\circ$  after irradiating this film with  $150\text{mW}/\text{cm}^2$  ultraviolet light (LA-310UV, Hayashi) for 20 min. Investigation with X-ray photoelectron spectroscopy (Perkin-Elmer 5600) showed that the alkyl chain of FAS had been decomposed after UV irradiation, which could be explained by the photocatalytic activity of ZnO. Possible mechanism involved the cleavage of alkyl chain from surface by some active oxygen species ( $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{O}_2^-$ , and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) generated on the surface of ZnO film through photocatalytic processes similar to that occurred on  $\text{TiO}_2$  surface reported in elsewhere. With the cleavage of the fluoroalkyl chain, the hydrophobic FAS monolayer was converted into a layer of hydrophilic silica, and then water could intrude among the nanocolumns. It seems that the nanocolumnar surface enhanced the UV-created hydrophilic surface to ultrahydrophilic ( $\theta < 5^\circ$ ) this time since it produced large surface roughness, which could be explained by the Wenzel's model. Similar phenomenon was also observed after sintering the ultrahydrophobic ZnO film at  $500^\circ\text{C}$ .

This UV-induced wettability conversion of FAS-modified ZnO nanocolumnar film allows us to fabricate ultrahydrophobic-ultrahydrophilic micropattern by light lithography. Fig.3 shows the optical micrograph (Keyence VF 7510) of water droplets on an ultrahydrophobic-ultrahydrophilic micropattern fabricated by UV light lithography using a 400 mesh Cu grid as photomask. Clear bright-dark pattern was observed, which was in line with the dimension of Cu grid. The bright area was filled with water, corresponding to the ultrahydrophilic area, while the ultrahydrophobic area looked darker by the optical microscopy because the film was highly scattering. This interesting phenomenon implied that the hydrophilic region could act as a microvessel for water confined by the surrounding ultrahydrophobic walls. The UV-created micropattern was stable and remained no change after storage over half year.



**Fig.3 Optical micrograph of an ultrahydrophobic-ultra-hydrophilic micropattern prepared by the irradiation of UV light through a photomask. Water selectively dispersed on the ultrahydrophilic area so that sharp contrast could be observed in the photo.**

### 3. Conclusion and Perspective

In summary, the ZnO nanocolumnar film has been prepared by a simple cathodic electrodeposition method and found as water ultra-repellency after modification with a monolayer of fluoroalkylsilane. We emphasize here that the excellent ultrahydrophobicity of this surface comes from its special columnar microtexture that not only contributes to the very large fraction of air on the surface but also interrupts the three-phase contact line of water droplet on the surface. The information shown here is useful for designing ultrahydrophobic

surface for a variety of applications. Moreover, this ultrahydrophobic ZnO surface can be patterned by UV light, which is important for a variety of applications such as microchips, microfluidic devices, and biotechnology, etc. We expect to find some practical applications in the above-listed fields for this superhydrophobic surface.

Here the ZnO superhydrophobic surface is not transparent. Also the strength of this surface is not satisfactory. In addition, the substrate must be conductive. All the above disadvantages limit the practical applications of this superhydrophobic surface. In further study, we are going to make improvements on these points. We expect to develop self-cleaning coatings on the ground of the present study.

### **【References】**

1. X.-T. Zhang, O. Sato, A. Fujishima, *Langmuir*, in press (2004).
2. R. Blossey, *Nature Mater.*, 2, 301(2003). and references therein.
3. Z.-Z. Gu, H. Uetsuka, K. Takahashi, R. Nakajima, H. Onishi, A. Fujishima and O. Sato, *Angew. Chem.* 115, 922 (2003).

# 光応答性フォトニック結晶

久保 祥一

## 1. はじめに

屈折率の異なる物質が周期的に並んだ構造をもつ結晶はフォトニック結晶と呼ばれる<sup>1</sup>。フォトニック結晶中では、光の伝播が禁止されるフォトニックバンドギャップと呼ばれる領域がある。本来フォトニックバンドギャップとは三次元のすべての方向に対して光の伝播が禁止される場合をさすが、ある方向のみの光の伝播の抑制であるストップバンドも興味深い現象であり、一次元、二次元のみの周期構造を有する結晶も研究が行われている。こうしたフォトニック結晶は、その特異な光学特性を利用して光の閉じ込めやレーザー発振などへの応用が期待されている。これらの応用に対してはストップバンドを外部の光で制御することが非常に重要である。我々は、大きさのそろった空隙が規則的に並んでいる構造を有する逆オパール構造膜と液晶を組み合わせるにより、ストップバンドの制御を試みており、すでに、光相転移を用いたストップバンドの制御に成功し、報告している。今回は、機構の解明や新たな制御方法の可能性などについて報告する。このような光応答性のあるフォトニック結晶はレーザー発振だけではなく、情報記録、表示など幅広い応用が期待されている。

### 1.1. 逆オパール構造の光学特性

フォトニック結晶には一次元から三次元までさまざまなものが考案・作製されている。我々は、その中でも特別な装置を必要とせず比較的容易に作製することができる三次元フォトニック結晶として注目されているコロイド結晶を研究の対象としている。

コロイド結晶とは、単分散の粒子が細密充填構造に配列したオパール構造と、オパール構造の空隙に別の物質を充填してもとの粒子を取り除くことによって得られる逆オパール構造をさす。このコロイド結晶のフォトニックバンドギャップは Maxwell 方程式を解くことにより計算することができるが、近似的には Bragg の式により計算することができる。コロイド結晶の(111)面によるストップバンドの波長( $\lambda$ )は次の式で表される：

$$\lambda = 2(2/3)^{1/2} d(n_a^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}$$
$$n_a = \sqrt{n_{\text{sphere}}^2 f + n_{\text{void}}^2 (1-f)}$$

ここで、 $d$ は粒子間距離、 $\theta$ は光の入射角度、 $n_a$ は平均屈折率、 $n_{\text{sphere}}$ と  $n_{\text{void}}$ はそれぞれ粒子と空隙の屈折率、 $f$ は粒子の体積比である。この式から、粒子間距離や平均屈

折率を変化させることによりストップバンドの位置を変化させることができることが分かる。粒子間距離を変化させることによりストップバンドを変化させる材料についてはいくつか報告されているが、一般に応答速度が非常に遅く、光学デバイスとしての応用は難しい。この問題を解決するため、我々は色素の屈折率の光変調を用いてストップバンドを制御する方法を報告した<sup>2-4</sup>。これにより、光照射によって可逆的にストップバンドが変化する、光応答性フォトニック結晶を開発することができた。しかし、色素の屈折率変化を示す波長がコロイド結晶のストップバンドの位置に近くなければならないという制限があった。

### 1.2. 液晶による光応答性フォトニック結晶の構築

上記のような制限をうけない光応答性フォトニック結晶を開発するため、コロイド結晶の空隙に液晶を充填し、配向の変化や相転移による屈折率の変化を用いたストップバンドの変化を目指した。液晶は光学的異方性があり、光の入射方向によって異なる屈折率を示す。また、相転移によっても屈折率は大きく変化し、等方相では光学的異方性が失われる。このような性質から、液晶をコロイド結晶の空隙に充填し、液晶の状態を変化させることで、屈折率の変化によりストップバンドの変化を起こることが期待できる。これまでに、光相転移を示す液晶を逆オパールの空隙に充填すると、紫外光・可視光の照射でストップバンドの可逆な変化を誘起することができることを見出している。今回は、このストップバンドの変化のメカニズムの解明をおこなうとともに、それに基づく新たな特性変化の可能性について検討した。

### 1.3. 逆オパール構造の新たな応用の可能性

ここまでは、逆オパール膜の空隙を占める物質の状態変化によって光学特性を制御することを目的とした研究を行ってきた。しかし、これを逆に利用し、光学特性を観測することによって、空隙における物質の状態を評価することが可能であると考えられる。その一例として、光応答性液晶の配向変化および光異性化を同時に評価することを試みた。

## 2. 実験と結果

### 2.1. 試料の作製

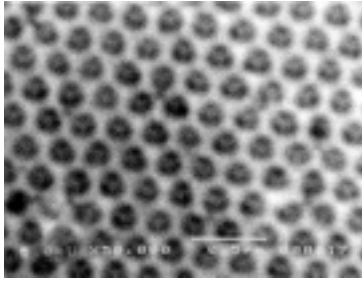


図 1. 逆オパール構造膜の SEM 像

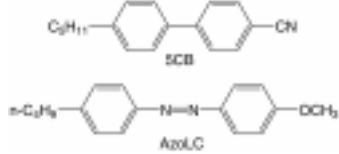


図 2. 5CB と AzoLC の構造式

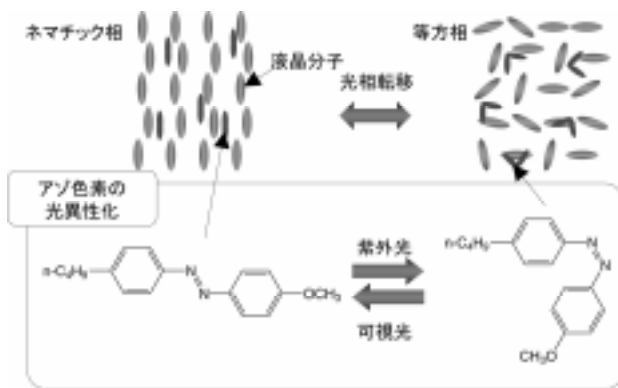


図 3. 液晶の光相転移の原理

### 2.1.1. 逆オパール構造膜の作製<sup>5</sup>

逆オパール構造膜は次のように作製した。まず、単分散のポリスチレン粒子の懸濁液にガラス基板を垂直に浸し、温度・湿度を一定に保つことにより、ポリスチレンのオパール構造膜を作製した。次に、このオパール構造膜をシリカの超微粒子のコロイド溶液に浸し、一定の速度で引き上げた。これによって、オパール構造の空隙がシリカの超微粒子で充填される。最後に焼成することによりポリスチレンを除去し、シリカの逆オパール構造膜を作製した。

図 1 は作製した逆オパール構造膜の電子顕微鏡写真である。空孔が細密充填に配列した構造が確認され、さらに、第一層の下に第二層が見える三次元構造が観察された。

### 2.1.2. 配向膜の作製

光学特性変化のメカニズムの解明するため、一部の実験では配向膜により液晶の配向の制御をおこなった。ここでは、JSR 社製の水平配向用と垂直配向用の溶液を、それぞれスピコートによりガラス基板の上に塗布し、焼成することによって配向膜を作製した。水平配向用の膜については、焼成後、一方向へのラビング処理を行った。

### 2.1.3. 液晶の導入

作製した逆オパール構造膜を、ガラス基板または上記のように作製した配向膜つきガラス基板ではさみ、その空隙

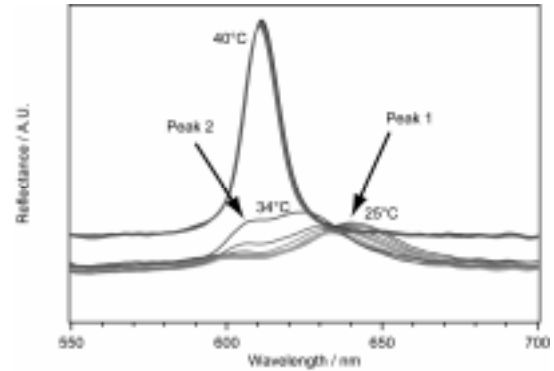


図 4. 5CB を導入したシリカ逆オパール膜の、温度上昇による反射スペクトルの変化

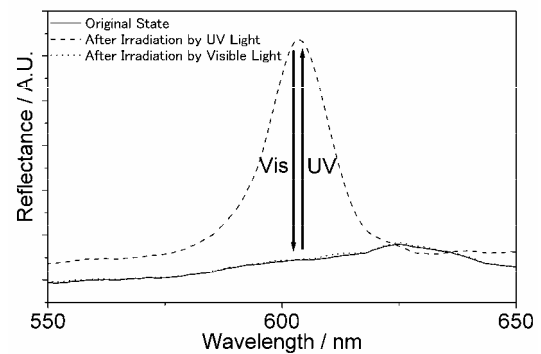


図 5. 5CB と AzoLC の混合液晶を導入したシリカ逆オパール膜の、光照射による反射スペクトルの変化

に混合液晶を導入した。この際、液晶を等方相にするために相転移以上の温度に保ち、毛細管力によって空隙が液晶で充填されたあとに自然冷却した。

今回用いた液晶は、5CB または 5CB と AzoLC との混合液晶（体積比 97 : 3）である（図 2）。5CB は室温でネマチック相を示し、34 °C で等方相へと相転移する。一方、5CB と AzoLC からなる混合液晶は、AzoLC の trans-cis 光異性化により光相転移を示すことが知られている<sup>6,7</sup>。光相転移の模式図を図 3 に示す。AzoLC は光照射を受けていない状態では棒状の trans 体であり、5CB が形成するネマチック相を安定化する。紫外光の照射を受けると、AzoLC は屈曲した cis 体へ光異性化しネマチック相の配向を乱すため、等方相へ相転移する。この状態で可視光の照射を受けると、AzoLC は再び trans 体へ異性化し、混合液晶は等方相からネマチック相へ相転移する。この光相転移は可逆的に起こすことができる。

### 2.1.4. 光学特性の評価

作製した試料に対して、白色光を垂直に入射し、Y 型光ファイバーを通して反射光をマルチチャンネルディテクターで検出し、反射スペクトルの測定をおこなった。必要に応じて、ホット・コールドステージにより試料の温度の制御を行った。

## 2.2. 液晶の相転移による光学特性の変化

液晶の相転移により、光学特性の変化を誘起することができることを、すでに報告している。ここでは、その概要を説明する。シリカ逆オパールに液晶 5CB を導入した試料の反射スペクトルは、温度上昇によって徐々に変化し、相転移温度で急激な変化を示す（図 4）。この結果は、相転移により逆オパール構造の光学特性変化を実現できることを示している。しかし、温度を正確かつ高速に変化させる必要があり、実用上の問題がある。これを解決するため、液晶の光相転移を用いることにより、同様の变化を誘起することを試みた。5CB と AzolC を体積比 97 : 3 で混合した液晶をシリカ逆オパールの空隙に導入すると、紫外光の照射によるピークの上昇、可視光の照射によるピークの減少が観察された<sup>8</sup>（図 5）。さらに、この変化は可逆に誘起することができるということも確認された。

### 2.3. ストップバンドの変化を起こす機構の解明と、あらたな光学特性制御の可能性<sup>9</sup>

#### 2.3.1 逆オパール膜の空隙中における液晶の有効屈折率の評価

相転移によりストップバンドの変化が起こる機構の解明のため、逆オパール膜の空隙中における液晶の配向状態の評価を行った。図 4 に示したように、シリカ逆オパールの空隙に液晶 5CB を導入した試料の反射スペクトルは、相転移温度前後で大きな変化を示す。25 °C では液晶はネマチック相であり、反射スペクトルでは Peak1 と Peak2 の弱いピークのみが観察された。温度を徐々に上昇させたところ、それぞれのピークの位置が移動していき、相転移温度である 34 °C に達すると、610 nm 付近にストップバンドに由来するはっきりとしたピークが急激に現れた。ここで、反射スペクトルより観察されたピーク的位置から、1.1. に挙げた Bragg の式を用い、逆オパール膜の空隙中における液晶の有効屈折率 ( $n_{\text{eff}}$ ) の評価を行った。また、Abbe 屈折計を用い、液晶 5CB 本来の屈折率 ( $n_{\text{LC}}$ ) の測定を行い、反射スペクトルのピーク的位置から求めた値との比較を行った。結果を図 6 に示す。等方相においての屈折率は、両者の間で一致している。また、ネマチック相においては、値は異なるが、変化の傾向はほぼ同じであることができる。

#### 2.3.2. ストップバンドの変化の機構

液晶本来の屈折率と比べ、逆オパール膜の空隙中における液晶の有効屈折率は、Peak 1 は  $n_e$  が、Peak 2 は  $n_o$  が平均屈折率に寄った値をとっていると考えられる。平均屈折率に寄った値をとる理由は、逆オパール構造の影響で液晶分子が理想的な配列をとることができず、球形に配列すると仮定すると説明することができる。光の入射方向に対して垂直に配列した液晶は屈折率  $n_e$  を示すことになるが、仮に斜め方向に向いた液晶分子が存在すれば、その屈折率は、 $n_e$  よりも小さくなる。同様に、光の入射方向にたいして平行に配列した液晶は屈折率  $n_o$  を示すが、斜め方向に向いた液晶分子が存在すればその屈折率は  $n_o$  よ

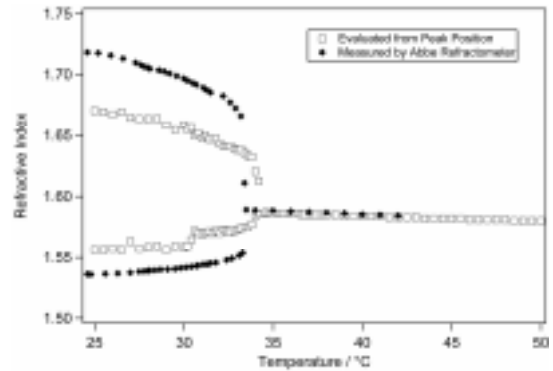


図 6. 逆オパールの空隙における液晶の有効屈折率 ( $n_{\text{eff}}$ ) と、

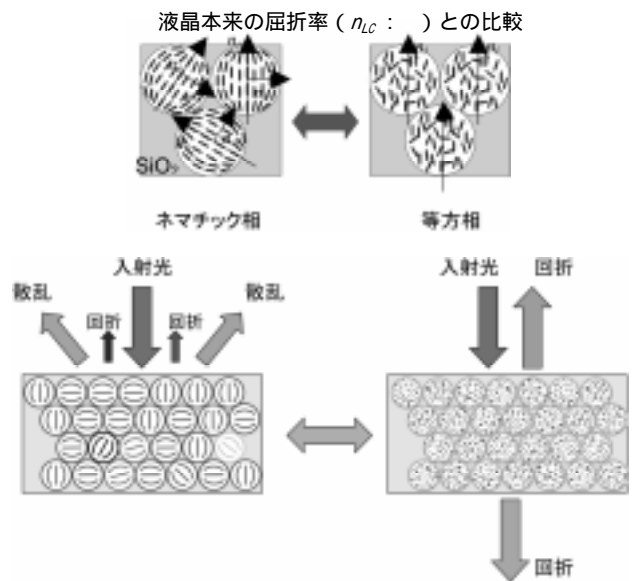


図 7. 逆オパール膜の空隙における液晶の配向状態モデルと、ストップバンドの変化のメカニズム

りも大きくなる。逆オパール膜の空隙において、液晶が壁面に沿って球形に配列する場合、全体としての液晶の配列の軸に対し、ななめに向いている分子が必ず存在する。これが本来の屈折率とのずれの原因であると考えられることができる。

逆オパール膜全体では、それぞれの空隙について液晶の配向の方向が異なるため、結果として屈折率がランダムになる。この状態はストップバンドを形成する条件を満たさず、散乱が発生する。一方、等方相になると、液晶の異方性が失われ、屈折率はすべて等しくなるため、ストップバンドによるピークが観察される（図 7）。図 4 のようにピークが 2 カ所に観察されたのは、ある程度の範囲にわたって軸の方向がそろっているドメインがあり、そのドメインが複数存在している可能性を示している。

#### 2.3.3. 配向制御によるピーク位置の変化

上記の機構によれば、液晶分子の配向を何らかの方法で制御することにより、Peak 1 ( $n_e$  に対応) と Peak2 ( $n_o$  に対応) を選択的に発現できると可能性がある。図 8 は、入射光が基板に対して垂直な非偏光であるときに感じる屈折率を模式的に表したものである。液晶分子が基板に対し

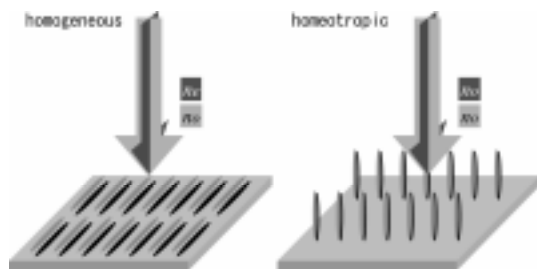


図 8. 液晶の配向と、入射光が感じる屈折率

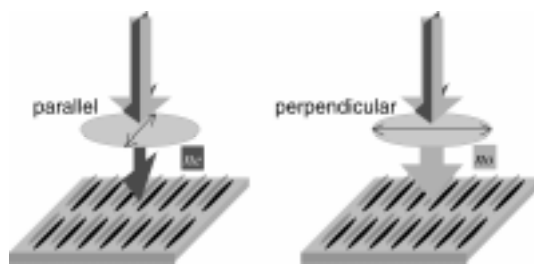


図 10. 偏光板を用いた場合に感じる屈折率

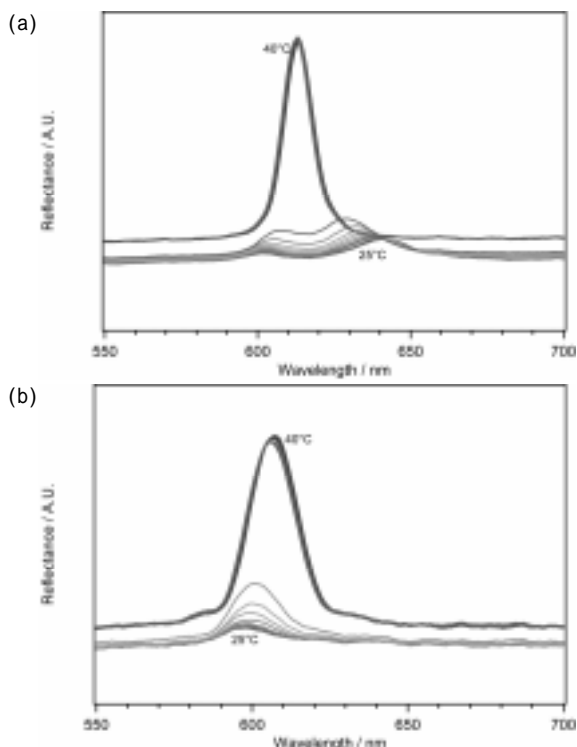


図 9. 配向膜を用いた反射スペクトルの 1 ごとの変化  
(a)水平配向、(b)垂直配向

て水平 (homogeneous) に配向した状態では、薄いグレーで示す光の成分は液晶の短軸の屈折率、すなわち  $n_o$  を感じ、濃いグレーで示す成分は液晶の長軸の屈折率、すなわち  $n_e$  を感じる。一方、液晶が基板に対して垂直 (homeotropic) に配向した状態では、光のいずれの成分も液晶の短軸方向の屈折率  $n_o$  のみを感じると考えられる。そこで、逆オパール膜を作製した後、配向膜を塗布したガラス基板ではさみ、空隙に液晶を導入した試料を作製し、測定を行った。

測定結果を図 9 に示す。水平配向の処理をおこなった試料では Peak 1 と Peak 2 の両方が、垂直配向の処理をおこなった試料では Peak 1 のみが観察され、上述の仮定が適切であることを示している。配向膜により液晶の配向を制御した後も反射スペクトルのピークが弱い原因は、配向膜の影響が膜の付近の液晶に限定され、逆オパール全体にわたって配向をそろえることができていないためであると考えられる。

さらに、水平配向処理を行った試料から観察された 2 個のピークを、偏光板を用いることにより分離することを試みた。液晶の配向軸にそった偏光のみを通した場合は  $n_o$

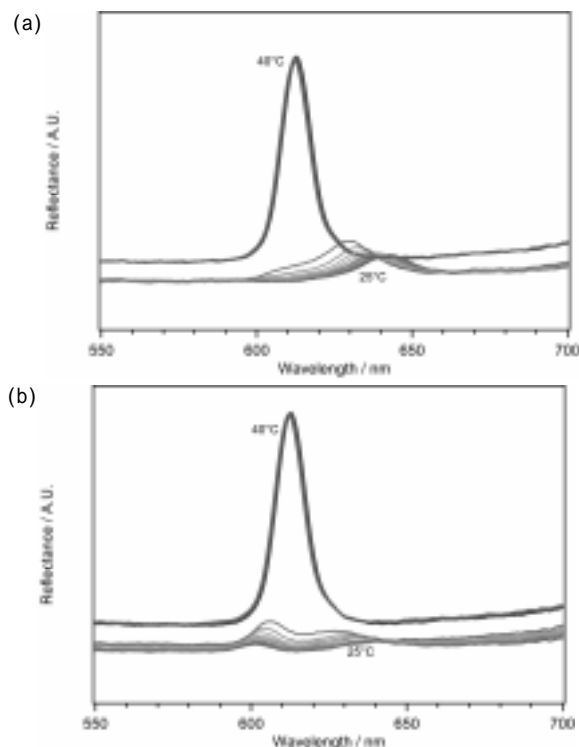


図 11. 偏光板を用いた場合の、反射スペクトルの 1 ごと温度変化

(a) 液晶分子に平行な偏光、(b) 液晶分子に垂直な偏光

のみ、配向軸と垂直な偏光のみを通した場合は  $n_o$  のみを感じると考えられる (図 10)。試料と入射光との間に偏光板を置き、偏光板を適切な角度に回転させ、液晶の配向軸と平行、あるいは垂直な成分のみが試料に入射するように測定を行った。

測定結果を図 11 に示す。偏光板を用いていない場合の反射スペクトル (図 9(a)) と比較すると、液晶分子に対して平行な偏光が入射するように偏光板を設置した場合は Peak 1 のみが現れ、Peak 2 は現れなかった。一方、液晶分子に対して垂直な偏光が入射するように偏光板を設置した場合は、Peak 1 が弱まり、Peak 2 が強く観察された。この結果は、これらの 2 個のピークが液晶の配向によるものであるという仮定を支持しているとともに、液晶の配向制御と偏光との組み合わせにより、ピーク波長の変化を実現する可能性を示している。

#### 2.4. 逆オパール膜の新たな応用

逆オパール膜の新たな応用の一例として、光学特性の観察により空隙における 5CB・AzoLC の混合液晶の配向状態

と AzoLC の光異性を同時に観測することを試みた。

液晶を導入した逆オパール膜は、液晶がネマチック相の場合は散乱を生じるため、透過率が低い（吸光度が高い）状態である。等方相に相転移すると、周期的な屈折率を有する構造となることから、ストップバンドの波長以外では透過率が高い（吸光度が低い）状態となる。一方、AzoLC の trans-cis 光異性は、cis 体に特有な吸収のピークを観察することによって評価することができる。図 12 に、AzoLC 薄膜の吸収スペクトルを示す。紫外光の照射により 360 nm のピークが減少し、450 nm のピークが増加する。また、可視光の照射によりスペクトルはもとの状態に戻る。これは、アゾベンゼン化合物に観察される典型的な変化である。そこで、この試料の吸収スペクトルを測定することにより、液晶の相転移と AzoLC の光異性を同時に評価した。相転移は 600 nm における吸光度から、光異性は 450 nm のピーク強度から、それぞれ評価した。

図 12 に、紫外光(UV)、可視光(VIS)の照射による cis 体のピーク強度(左軸)と 600 nm における吸光度の変化(右軸)を示す。左軸の値が大きいほど AzoLC の cis 体が多いことを示す。また、右軸の値が大きいほど混合液晶がネマチック相、小さいほど等方相に近い状態である。紫外光照射により、cis 体が徐々に増加していることが観察される。相転移については、28 °C では約 80 秒、30 °C では約 40 秒前後で起こっていることが観察される。また、cis 体への異性が完了するよりも早く相転移が起こることとも確認された。一方、可視光の照射では、照射開始と同時に cis 体が減少していくが、600 nm における吸光度はしばらく変化を見せず、28 °C では約 20 秒、30 °C では約 40 秒前後で相転移が起こっている。これらの結果は、少量の cis 体でも、ネマチック相の配向を乱して等方相を誘起するのに十分であり、ある一定の割合の cis 体が生成した時点で急激に相転移が起こることを示唆している。なお、相転移の際に、600 nm における吸光度の異常な変化は、これは一時的にネマチック相と等方相が混在することによる強い散乱が生じているためと考えられる。また、cis 体のピーク強度についても、同様な変化が見られる。これは周囲の環境の変化により吸光度が一時的に変化するという報告が過去になされており、今回の現象もこれに起因していると考えられる。

以上のように、逆オパール膜を用いて、AzoLC の光異性と相転移を同時に観測することに成功した。光異性化や相転移についての定量的な測定についてはさらに検討が必要となるが、定性的な評価は可能であることが今回の結果から示された。従来は、液晶薄膜の相転移を光学的に測定するためには、直交配置した偏光板を通した透過率の変化を観察するのが一般的である。この場合、等方相では透過率がゼロとなるため、光異性化の測定に必要な吸収ピークの測定は不可能であり、別々に測定しなければならない。両者を同時に測定するためには複雑な光学系を用いる必要があった。逆オパール構造を用いた今回の測定は、吸収スペクトルを測定するのみであり、非常に簡便な方法である。このような測定は、液晶に限らず様々な物質に対して

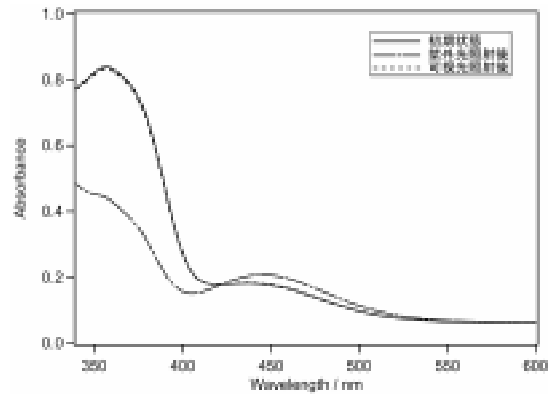


図 12. 光照射による AzoLC 薄膜の吸収スペクトル変化

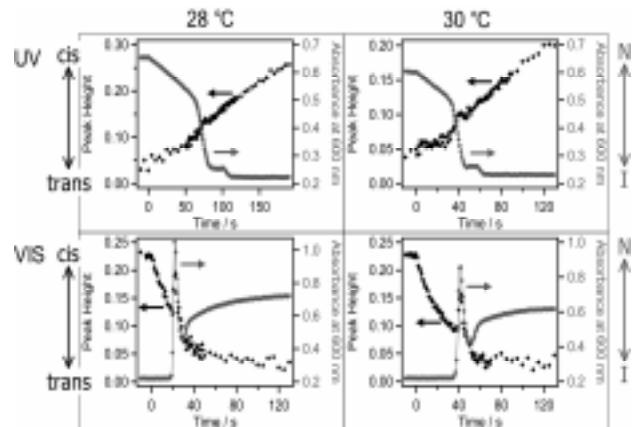


図 13. 5CB, AzoLC 混合液晶を導入したシリカ逆オパール膜の、光照射による cis 体ピーク強度と 600 nm における吸光度の変化

応用ができると考えられる。

### 3. 考察および今後の展望

液晶の有効屈折率の評価などにより、逆オパール膜の空隙における液晶の状態についての検討を行い、上記の光学特性変化の機構を明らかにすることに成功した。さらに、明らかになった機構に基づき、液晶の配向制御により光学特性を変化させることに成功し、反射スペクトルのピーク波長を大きく変化させることができる可能性を持った材料を作製することができたといえる。今回は配向膜を用いて配向状態を制御したが、光応答性の化合物を表面に修飾することによって、光による配向制御をおこなひ、光学特性の変化を誘起することを試みていく予定である。また、逆オパール構造を、物質の状態を評価する手段として用いることにも成功し、今後の応用が期待される。

#### 【参考文献】

1. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2059 (1987)
2. Z.-Z. Gu, S. Hayami, Q.-B. Meng, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 10730 (2000)
3. Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12387 (2000)
4. Z.-Z. Gu, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, *Adv. Mater.*, 13, 1295 (2001)
5. Z.-Z. Gu, S. Kubo, A. Fujishima, O. Sato, *Appl. Phys. A*, 74, 127 (2002)



6. S. Tazuke, S. Kurihara, T. Ikeda, *Chem. Lett.*, 911 (1987)
7. J. H. Sung, S. Hirano, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.*, 14, 385 (2002)
8. S. Kubo, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, Y. Ohko, O. Sato, A. Fujishima, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 10950 (2002)
9. S. Kubo, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, A. Fujishima, H. Segawa, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

# 業 績

## 【原著論文】

1. 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.*, **42**, 894-897. (2003).
2. Hayami, S., Kawahara, T. Juhasz, G., Kawamura, K. Uehashi, K., Sato, O. & Maeda, Y.  
Photo-induced Spin Transition for Iron(III) Spin Transition Compound with a Large Thermal Hysteresis  
*J. Radio. Nucl. Chem.* **255**, 443-447 (2003).
3. Liu, H.-W. Matsuda, K. Gu, Z.-Z., Takahashi, K. Cui, A.-L. Nakajima, R. Fujishima A. & Sato, O.  
Reversible Valence Tautomerism Induced by a Single-Shot Laser Pulse in a Cobalt-Iron Prussian Blue Analogue.  
*Phys. Rev. Lett.* **90**, 167403-1-167403-4 (2003).
4. Meng, Q.-B. Takahashi, K., Zhang, X. -T., Stanto, I., Gu, Z. -Z., Fujishima, A., Sato, O.  
Fabrication of Efficient and Stable Solid State Dye-sensitized Solar Cell.  
*Langmuir* **19**, 3572-3574 (2003).
5. Yokoyama, T. Takahashi, K & Sato, O.  
A New Meatsatble Photoinduced Phase of Cu(II) Ethylenediamine Complexes Studied by X-ray-absorption Fine-structure Spectroscopy.  
*Phys. Rev. B*, **67**, 172104-1-172104-4 (2003).
6. Hayami, S., Kawaji, R., Juhasz, G., Kawahara, T., Hashiguchi, K., Sato, O., Inoue, K. & Maeda, Y.  
Study of Intermolecular Interaction for the Spin-Crossover Iron(II) Compounds  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1207-1213 (2003).
7. Sato, O.  
Optically Switchable Molecular Solids: Photoinduced Spin-Crossover, Photochromism and Photoinduced Magnetization.  
*Acc. Chem. Res.*, **36**, 692-700 (2003).
8. Takahashi, K., Kawakami, T., Gu, Z.-Z. Einaga, Y., Fujishima, A., Sato, O.  
An Abrupt Spin Transition Based on short S...S Contacts in a Novel Fe(II) Complex whose Ligand contains a 1,3-Dithiole Ring.  
*Chem. Commun.*, 2374-2375 (2003).
9. Einaga, Y., Kotake, M., Yamada, Y., Sato, O.  
57Fe Mossbauer Study on Photo-induced Spin Transition of Ferrocene in Polymer Matrices. *Chem. Lett.*, **32**, 846-847 (2003).
10. Li, G., Akitsu, T., Sato, O., Einaga, Y.  
Photoinduced Magnetization for Cyano-bridged 3d-4f Hetero-bimetallic Assembly Nd(DMF)<sub>4</sub>(μ-CN)<sub>5</sub> Fe(CN)<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O (DMF=N,N- dimethylformamide)  
*J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12396-12397. (2003).
11. Li, G., Akitsu, T., Sato, O., & Einaga, Y.  
Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of Two New Hetero-Bimetallic Assemblies  
*J. Coord. Chem.* **57**, 189-197. (2004).
12. Taguchi, M., Li, G., Gu, Z.-Z, Sato, O., Einaga, Y.  
Magnetic vesicles of Amphiphilic spiropyran containing iron oxide particles on a solid state substrate.  
*Chem. Mater.* **15**, 4756-4760 (2003).
13. Zhang X.T, Liu H.W, Taguchi T, Meng Q.B, Sato O, Fujishima, A  
Slow Interfacial Charge Recombination in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Coated Nanoporous TiO<sub>2</sub> Films  
*Solar Energy Materials and Solar Cells* **15**, 4756-4760 (2003).
14. Einaga, Y, Taguchi, T, Gu, Z.-Z, Sugai, T & O. Sato  
Magnetization Increase of Iron Oxide by the Photo-Induced Aggregation of Spiropyran  
*Chem. Matter* ,**15**, 8-10(2003)
15. Sato, O, Hayami, S, Einaga, Y, & Gu, Z-Z

Control of the Magnetic and Optical Properties in Molecular Compounds by Electrochemical, Photochemical and Chemical Methods  
*Bull. Chem. Soc. Jpn*, **76**, 443-470(2003)

16. Cui, A., Takahashi, K., Fujishima, A., Sato, O.  
Novel Co Complex with High Transformation temperature of Valence Tautomerism.  
*J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **161**, 243-246 (2004).

17. Yamamoto, T., Sato, O., Einaga, Y.  
Photoswitchable Magnetic Films: Prussian Blue Intercalated in Langmuir-Blodgett Films Consisting of an Amphiphilic Azobenzene and a Clay Mineral.  
*Chem. Mater.* **16**, 1195-1201. (2004).

18. Yamamoto, T., Uemura, Y., Sato, O., Einaga, Y.  
Photomagnetic Co-Fe Prussian Blue Thin Films Fabricated by the Modified Langmuir-Blodgett Technique.  
*Chem. Lett.* **33**, 500-501. (2004).

19. Zhang, X.-T., Sato, O., & Fujishima, A.  
An Ultrahydrophobic Surface Comes from ZnO Free-Standing Columns  
*Langmuir*. in press (2004).

20. Kubo, S., Gu, Z.-Z., Takahashi, K., Fujishima, A., Segawa, H., & Sato, O.  
Tunable Photonic Band Gap Crystals based on a Liquid Crystal-Infiltrated Inverse Opal Structure  
*J. Am. Chem. Soc.* in press (2004).

#### 【総説】

1. 佐藤 治  
分子性光誘起磁性物質の開発～光化学の新領域  
*応用物理*, **72**, 731-735 (2003)

2. 佐藤 治  
分子性光誘起磁性物質の最近の進展  
*固体物理*, **38**, 166-174 (2003)

3. 顧 忠沢、佐藤 治  
コロイド結晶膜の作製  
*色材協会誌*, **76**, 67-70 (2003)

4. 藤嶋 昭、田口武人、張 昕彤  
ヨウ化銅を用いた固体型色素増刊太陽電池  
*高分子加工*, **53**, 116-120 (2004)

5. 佐藤 治  
ナノスケール逆オパール膜を用いた構造性発色、超撥水コーティング  
*FC リポート*, **22**, 86-87 (2004)

#### 【書籍】

無し

#### 【口頭発表】

1. 久保祥一  
逆オパール構造の空隙に浸透した液晶の状態およびその光学特性の検討  
*高分子学会第52回年次大会*(2003.5) 名古屋国際会議場

2. 佐藤 治  
オパール、逆オパール形状を持ったナノメータサイズの多孔性光触媒の合成  
*光機能界面の学理と技術平成15年度第一回会議*(2003.6) 大阪大学银杏会館

3. 佐藤 治  
Optically Switchable Molecular solids  
*光化学協会第21回国際光化学会議* (2003.7) 奈良新公会堂

4. 久保祥一  
Control of the Optical Band Structure of Liquid Crystal Infiltrated Inverse Opal by a Photoinduced Phase Transition  
*光化学協会第21回国際光化学会議* (2003.7) 奈良新公会堂

5. 張昕彤  
SUPPRESSION OF INTERFACIAL RECOMBINATION IN SOLID-STATE DYE-SENSITIZED SOLAR CELL  
*光化学協会第21回国際光化学会議* (2003.7) 奈良新公会堂

6. 田口武人  
The effectiveness of Insulator layer for Stability of solid-state DSSC with CuI  
*光化学協会第21回国際光化学会議* (2003.7) 奈良新公会堂

7. 佐藤 治  
鉄(III)錯体の二段階スピン転移  
*2003年電気化学会秋季大会*(2003.9) 北海道大学高等教育機能開発総合センター

8. 佐藤 治  
新規鉄(III)錯体の二段階スピン転移  
*日本物理学会2003年秋季大会*(2003.9) 岡山大学島津キャンパス

9. 佐藤 治  
双安定性を示す金属錯体の開発  
日本科学会東北支部講演会「光と複合錯体科学」(2003.9)  
山形大学理学部
10. 田口 武人  
完全固体型色素増感太陽電池の研究開発  
神奈川産学公交流研究発表会平成15年度(2003.10)神奈川産業技術総合研究所
11. 佐藤 治  
オパール、逆オパール形状を持ったナノメータサイズの多孔性光触媒の合成  
平成15年度計画研究班会議(2003.10)沖縄県市町村職員共済組合
12. 佐藤 治  
青の秘密:モルフォ蝶と色鉛筆  
研究者・技術者等学校派遣事業(2004.10)川崎市立古川小学校授業
13. 佐藤 治  
Fe(III)錯体の二段階スピン転移  
第11回有機結晶シンポジウム(2003.11)東北学院同窓館
14. 佐藤 治  
物質科学特別講義第8回(2003.11)東京工業大学
15. 佐藤 治  
フォトニック結晶を用いたバイオセンサー  
KSP新技術フェア2003 新技術プレゼンテーション(2003.11)KAST
16. 佐藤 治  
多重安定性を示す分子性物質の開発  
新化合物磁性研究会(2003.12)早稲田大学研究開発センター
17. 佐藤 治  
光機能界面の可逆的応答、半導体光触媒の反応機構  
文部科学省科学研究費特定領域研究「光機能界面の学理と技術」合同班会議(2003.12)兵庫県立淡路夢舞台国際会議場
18. 佐藤 治  
ナノ構造光機能材料の設計と合成  
光機能界面の学理と技術平成15年度研究成果公開シンポジウム(2004.1)慶応義塾大学矢上キャンパス
19. 佐藤 治  
ナノスケール逆オパール膜を用いた構造的発色、超撥水

コーティング

第18回JFCAテクノフェスタ ポスターセッション(2004.1)  
メルパルク東京

20. 佐藤 治  
新しいフォトクロニズムダイナミックフォトニック結晶と光磁性  
ロレアルアーツアンドサイエンスファンデーション講演会(2004.1)霞ヶ関ビル
21. 佐藤 治  
光誘起強磁性  
金研材料科学国際フロンティアセンター講演会(2004.3)  
東北大学金属科学研究所
22. 佐藤 治  
光磁性物質の電場効果の検討  
日本物理学会年次大会(2004.3)九州大学箱崎キャンパス
23. 田口 武人  
固体型色素増感太陽電池の高効率化および超寿命化  
日本化学会第84回春季年会(2004.3)関西学院大学西上ヶ原キャンパス
24. 川上 智子  
分子磁性体への電場印加による伝導性スイッチング  
日本化学会第84回春季年会(2004.3)関西学院大学西上ヶ原キャンパス
25. 疋田 政憲  
Fe(III)スピントロスオーバー錯体の非線形伝道  
日本化学会第84回春季年会(2004.3)関西学院大学西上ヶ原キャンパス

#### 【特許】

1件