

## スピロピラン薄膜に対するずれ応力効果

○目 泰成<sup>1</sup>、藪内一博<sup>1</sup>、井口 眞<sup>1</sup>、薬師久弥<sup>2</sup>、城谷一民<sup>3</sup><sup>1</sup>山口東理大・基礎工、<sup>2</sup>分子研、<sup>3</sup>室蘭工大・工

**序：**応力は固体の物性研究において重要な要素であるが、圧力（法線応力）を用いた研究に比べて、ずれ応力（接線応力）による物性研究の例は多くない。我々は、分子に対するずれ応力効果を調べるため、フォトクロミズムを示すスピロピラン系化合物のずれ応力効果を調べている。スピロピランは、図 1 に示すように溶液中で光や熱により分子構造の変化を伴う色の変化を起こす。本研究ではスピロピラン薄膜にずれ応力を加えたときの色の変化の観察や分光学的測定を行い、結果を考察する。

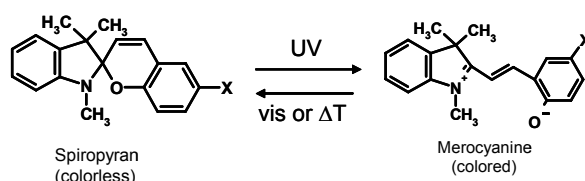


図 1 スピロピランのクロミズム現象

**実験：**ずれ応力の発生には DAC を改造した回転式高圧セルを用いた。上サファイアアンビル ( $\phi 1.5$  mm) にスピロピラン薄膜(厚さ約 150 nm)を真空蒸着により作成した。薄膜試料にアンビル間で圧力を加え、次いで下アンビルを回転させることでずれ応力を作用させた。薄膜の様子を顕微鏡で観察し、ラマン、赤外、可視吸収スペクトルを測定した。

**結果：**表 1 に研究対象としたスピロピランのずれ応力下での色の変化をまとめる。以下に各スピロピランに対するずれ応力効果について述べる。

## nitroBIPS および naphthoBIPS

ニトロ基を有する nitroBIPS(1)のずれ応力による色変化を図 2 に示す。蒸着後の薄膜は淡黄色である。これをアンビル間で加圧するとキュレット面最外周部が僅かに明るくなった。この状態で下アンビルを回転させると、その内側に緑色の環状部分が現れた。さらに回転を加えると、緑色の環の幅が太く、明瞭になった。しかし  $10^\circ$  以上の回転を加えても、環の太さや濃さは殆ど変わらず、外周部の緑が徐々に薄くなった。その後アンビルを離し常圧に戻していくと、緑の環状部が紫色に変化した。一方、中心部は、ずれ応力を加えても顕著な色の変化はみられなかった。この色変化を可視吸収スペクトルにおいても確認した。また naphthoBIPS(2)は淡黄色からアンビルに回転を加えることにより紫へ変化し、応力を抜くとピンク色に変化した。

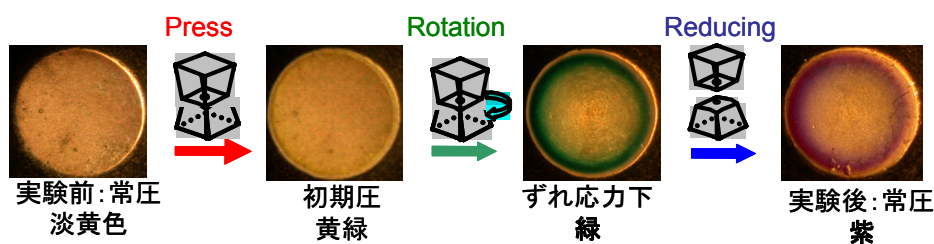


図 2. nitroBIPS(No.1)におけるずれ応力効果

表1. 各スピロピランの応力下における色変化

No	試料名	実験前	加圧	ずれ応力下	実験後(常圧)
1	nitroBIPS (-NO <sub>2</sub> )	淡黄色	→ 黄緑	→ 緑	→ 紫
2	naphthoBIPS (萘)	淡黄色	→ 薄紫	→ 紫	→ ピンク
3	HBPS (-OH)	淡黄色	→ 淡黄色	→ 緑	→ 緑+橙
4	methoxyBIPS (-OMe)	淡黄色	→ 淡黄色	→ 淡黄色	→ 淡黄色(色変化なし)

この色の変化と分子構造の関係を調べるため、ラマンスペクトル(励起光 785 nm)の測定を行った。nitroBIPS では、ずれ応力下の緑の環状部は強い蛍光が観察され、スペクトルを測定することができなかった。これに対し、実験前の淡黄色と応力を抜いた後の紫の環状部に蛍光は見られず、スペクトルを測定することができた。このスペクトルを図3に示す。両者のスペクトルの形状はよく似ていることがわかる。また、赤外吸収スペクトルに関しても同様に実験前の淡黄色と応力を抜いた後の紫のスペクトルの形状はよく似ていた。naphthoBIPS のラマンスペクトルにおいても、ずれ応力下では強い蛍光が確認され、実験前の淡黄色と応力を抜いた後のピンク色のスペクトルの形状は一致していた。この2種類のスピロピランはずれ応力により不可逆的な色変化を起こすことがわかった。これに対し、ずれ応力下から常圧に戻したラマンスペクトルが実験前とほぼ同一の形状をしていることから、分子が可逆的に変化したことを示唆している。各色に対する分子構造を明らかにすることが必要である。

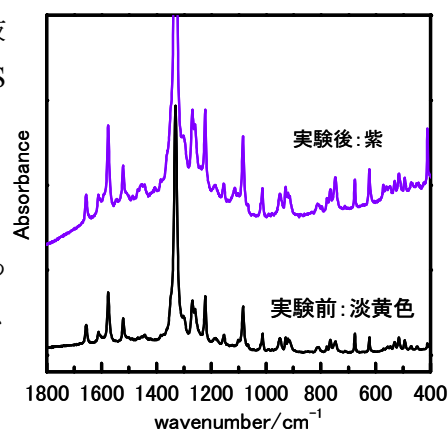


図3. nitroBIPSのラマンスペクトル

### HBPS 及び methoxyBIPS

水酸基を有する HBPS(3)は nitroBIPS や naphthoBIPS と同様にアンビルに回転を加えることにより緑色の環状部が現れたが、応力を抜いた常圧の状態でも緑色を保っていた。ラマンスペクトルを測定すると、ずれ応力下での緑の環状部では強い蛍光がみられたが、応力を抜いた後では蛍光が見られなかった。これまでのところスペクトルの強度が低く、明瞭なスペクトルは得られていないが、実験前の淡黄色と応力を抜いた時の緑色のスペクトルを比較すると、バンドに強度の変化が見られた。またメトキシ基を有する methoxyBIPS(4)においてはアンビルの回転や応力を抜いた後も色の変化が確認されなかった。

HBPS は応力を抜いてもずれ応力下と同じ緑色を保っていることから、ずれ応力下での分子の状態を保っていることが期待される。この状態を明らかにすることにより、ずれ応力を作用させた時のスピロピラン分子の構造に関する知見が得られると考えている。nitroBIPS や naphthoBIPS と合わせて、今後さらに詳細な実験を行う予定である。

【1】 M.Inokuchi, A.Nagaoka, M.Yamamoto, I.Shirotni, J.Hayashi, K.Yakushi, J.Hayashi, H.Inokuchi  
*Synth.Met.* **152**, 321-424 (2005)

【2】 M.Inokuchi, D.Kawamura, S.Sakka, K.Yabuuchi, K.Yakushi, I.Shirotni,  
*J.Low Temp.Phys.* Online (2006)

【3】 目、藪内、井口、薬師、城谷、川村 日本化学会西日本大会(2005) PB39

【4】 目、藪内、井口、薬師、城谷 日本化学会第 86 春季年会 2PC-057