

Photochromic film における光化学反応の誘電的追跡

斎藤, 省吾
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

筒井, 哲夫
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

黒木, 伸一
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17537>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 3 (2), pp.117-124, 1981-12-30. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :



Photochromic film における光化学反応の誘電的追跡

斎藤 省吾・筒井 哲夫・黒木 伸一

(昭和 56 年 10 月 29 日 受理)

Dielectric pursuit of photochemical reactions
in photochromic films.Shogo SAITO, Tetsuo TSUTSUI
and Shin-ichi KUROKI

A novel method to pursue photo-coloration processes in photochromic films without use of optical techniques was proposed. Photo-induced chemical changes in photochromic films could be detected by measurement of dielectric constants of the films. The photochromic films used were polycarbonate doped with 2 wt% 6'-nitro spiropyran. The dielectric constants of the films increased as much as 0.2 % by UV-irradiation and gradually decreased when photo-irradiation was interrupted, restoring their original values before photo-irradiation. The quantitative relation between the photo-induced changes of dielectric constants and the concentrations of colored species of spiropyran was derived from the consideration on the change of electronic polarization due to photochemical reaction of spiropyran. From the analyses of dielectric constant-time curves, first-order rate constants for both photo-coloration and thermal fading processes could be evaluated. Also, the estimations of both activation energies of thermal fading reaction and quantum efficiencies for photo-coloration were shown.

1. 緒 言

光照射を受けると化学反応を起こし着色物質に変化し、着色物質を加熱あるいはこれが吸収する光を照射することによって出発物質である無色種にもどる、というホトクロミズムは古くからの研究対象である。新しい情報技術はこのような機能を持つ材料の出現を望むようになっている。すなわち、ホトクロミズムを示す物質をフィルム化することができれば、可逆的な画像情報蓄積媒体という形で、銀塩フィルムにない特徴を有する新材料として情報技術に貢献できる可能性がある。

有機 photochromic film を開発するに当たって考慮すべき重要な因子は、

- ① 着色反応および消色反応の速度、量子収率の制御
- ② 着色種および無色種の熱安定性の制御
- ③ くり返し使用寿命の向上（劣化に結びつく副反応の抑制）

である。

われわれは②、③を目標とするホトクロミック物質の探索を進めるとともに、①に関する新しい評価法の開発も行なった。消色反応、特に熱消色反応の追跡は容易であるが、着色反応の追跡は必ずしも容易ではない。その理由は、普通の分光学的手法により着色反応を追跡しようとするれば、観測光と着色光の両者を試料に当てることが必要になるからである。化学反応に伴う物質の吸光度変化は屈折率変化ひいては誘電率変化に反映されると考えられるので、われわれは着色および消色反応を試作 photochromic film の誘電率変化によって追跡することを試みた。このような評価法は従来にない新しいものであり、しかもこの手法の適用によって可逆的光化学反応が十分に追跡できることが確かめられたので、ここに報告する。

ホトクロミック物質としては近紫外光に対する感度が良く、すでに種々の方法によりそのホトクロミズムが研究されているスピロピラン化合物を取りあげた¹⁾ 2). 数パーセントのスピロピランを非晶性ポリマー中

* 材料開発工学専攻

に混合するとホトクロミック物質がマトリックスポリマー中に均一に分散した一種の固溶体となり、光学的特異性とポリマーフィルムとしての諸特性を兼ね備えたホトクロミックフィルムが得られる。本報告ではスピロピランの光可逆反応に由来するホトクロミックフィルムの誘電率変化を観測し、有機ホトクロミックフィルムのひとつのモデル系と考えて解析を行った。

2. 実験

2.1. ホトクロミックフィルムの調製

スピロピラン化合物としては 1',3'-ジヒドロ-1',3',3'-トリメチル-6-ニトロスピロ [2H-ベンゾピラン-2,2'-(2H) インドール] (日本感光色素研究所製、以後本化合物を単にスピロピランと呼び、また略号で SP と記す) をそのまま用いた。

マトリックスポリマーのビスフェノール-A ポリカーボネート (以後 PC と略記する) は市販品をジクロロメタン-メタノール系より再沈殿精製して用いた。精秤した SP と PC を特級ジクロロメタンに溶解し、水平に保ったガラスシャーレに注ぎ 80°C でジクロロメタンを蒸発させ約 50 μm の厚さのフィルム状試料を得た。PC 中の SP の含量は 2.0 wt % とした。フィルムの外観は完全に透明であり、また差動走査熱量計を用いた熱分析によれば SP の融解に由来する吸熱ピークは検出されず、SP はマトリックスポリマー中に均一に分散していることが確かめられた。

2.2. ホトクロミック反応の追跡

光化学反応のための光源としては 100 W 超高压水銀ランプ (東芝 SHL-100 型) の光を UV パスフィルター (東芝 UV-D 36B) を通すことにより 365 nm 輝線スペクトルとして取り出して用いた。試料フィルム面に照射される 365 nm 単色光の光強度は約 0.5 mW/cm² であった。光強度を調節するため一部の実験ではニュートラルフィルター (東芝製) を用いた。

着色および熱消色反応に伴う試料フィルムの誘電率変化の追跡の装置を Fig. 1 に示す。誘電率測定は蒸着した金電極とガード電極より成る 3 端子法を用いた。光照射面を主極とし、直径 16 mm の半透明金電極をコーティングした。この電極の光透過率 (365 nm) は約 40 % であった。対極は厚く蒸着した不透明金電極とした。電極を設けた試料フィルムはテフロン絶縁板を介して熱電対式温度コントローラーにより温度調節できる銅板上に取りつけた。この測定系を石英

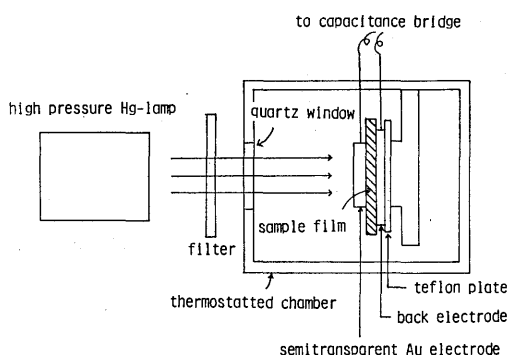


Fig. 1 Experimental arrangement for dielectric measurement.

ガラス窓を備えた電氣的にシールドされた測定容器内に設置することで試料の温度を $\pm 0.2^\circ\text{C}$ の変動幅内で一定に調節することができた。誘電率測定は精密容量ブリッジ (General Radio 社製 1620-A 型) を用い 50 kHz の一定周波数で行った。

熱消色反応の吸光度変化による追跡には紫外可視ダブルビーム分光光度計 (日本分光工業 (株) UVIDEC-1 型) を用いた。金電極を設けていない試料フィルムを 2 枚の石英ガラス板の間にはさみ、金属製の温度調節セル中に取りつけ一定温度に調節後、誘電的追跡の際と同一条件で一定時間紫外光を照射した。照射停止後直ちに金属製セルをそのまま分光光度計の光路に挿入し、あらかじめ設定した波長 600 nm における吸光度の時間変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1. 着色および熱消色反応に伴う誘電率の変化

スピロピラン (無色種) に 365 nm の光を当てると青紫色の着色種へと光異性化する。着色種を暗所に放置するとゆっくり熱的に、また 600 nm 付近の可視光を当てると光化学的にもとの無色種へともどる。

Fig. 2 に光照射前および 15 分間光照射後の試料フィルムの吸収スペクトルを示す。無色種は 400 nm 以下に大きな吸収ピークを持っており、その吸収ピークの領域内の 365 nm の光を当てると 600 nm 付近に新たな吸収ピークを示すようになる。後に述べるようにこの吸収ピークの吸光度変化から熱消色反応を追跡することが可能であるが、着色反応の追跡は強い紫外照射光の下でフィルムの吸光度を正確に観測せねばならず、測定手法上問題が多い。図中の破線はマトリッ

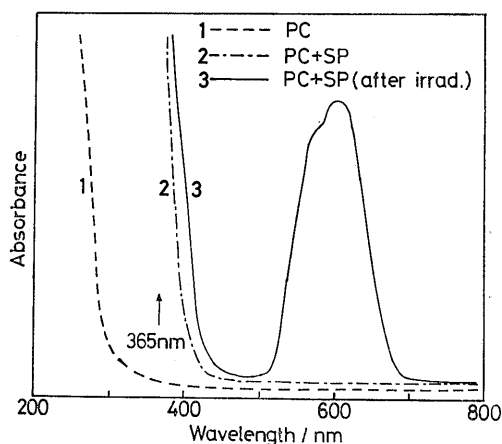
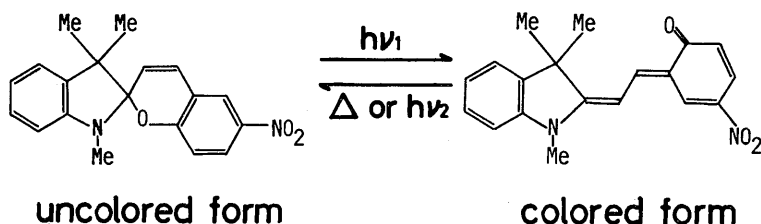


Fig. 2 Absorption spectra of spiropyran dispersed in polycarbonate matrix.

クスの PC の吸収スペクトルであり、ここで問題としている 300 nm 以上の長波長側では PC は光学的に

透明であることを示している。

Fig. 3 に試料フィルムの誘電率 ϵ を着色過程ならびに熱消色過程において種々の温度で追跡した結果を示す。縦軸は光照射前（無色種しか存在しない試料）の誘電率 $\epsilon(0)$ を時間 t の誘電率 $\epsilon(t)$ より差し引いた値 $\Delta\epsilon$ で目盛っている。光照射による $\Delta\epsilon$ の最大変化量は測定しているフィルムの誘電率のせいぜい 0.2 % 程度であった。このような誘電率の微小変化を精度良く検出するためには試料フィルムの誘電率の絶対値の大部分を支配しているマトリックスポリマーの誘電率の値が安定していなければならない。すなわち、測定温度の微少なゆらぎに由来するマトリックスポリマーの誘電率変動がホトクロミック反応に由来する $\Delta\epsilon$ に対して無視できるほど小さいことが不可欠である。PC、ポリスチレンはこの条件を十分満たすが、光に対する安定性、透明性が優れている PMMA は誘電率の温度依存性が大きく、本実験のマトリックスポリ

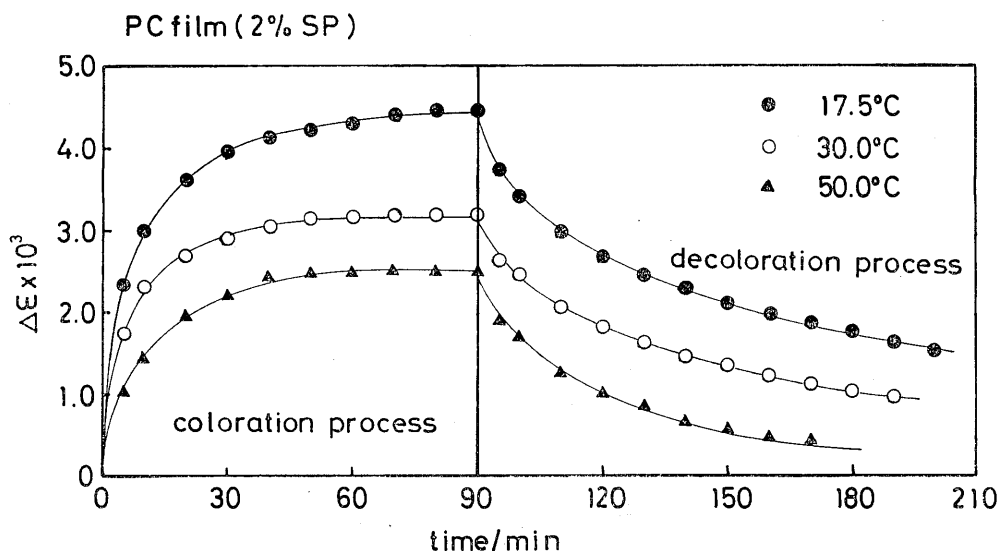


Fig. 3 Changes of dielectric constants in coloration and thermal fading processes.

マーには不適であった。

Fig. 3 は光照射開始とともに着色種が増加し、ある程度着色種の量が増えると光着色の速度と逆反応の熱消色の速度が平衡に達するというよく知られたスピロピランのホトクロミック反応の様式を忠実に反映しているように見える。観測された $\Delta\epsilon$ 曲線が SP の光化学反応による着色種の増加を定量的に反映している確証を得るため次のふたつの実験を行った。

Fig. 4 に 600 nm の吸光度の減少より求めた熱消色過程における着色種の減衰曲線を誘電率変化の曲線と比較した。時間 t における吸光度および誘電率を $A(t)$, $\epsilon(t)$ 、光照射前の試料の吸光度、誘電率を $A(0)$, $\epsilon(0)$ とするとき、図の縦軸の $X(t)$ は $A(t) - A(0)$ ないしは $\epsilon(t) - \epsilon(0)$ を表わしており、 $X(\infty)$ は光照射により平衡に達した状態すなわち熱消色過程追跡開始時の X を意味している。従って、Fig. 4 の吸光度変化曲線は着色種の熱反応による減少を定量的に表現していることになる。もし $\Delta\epsilon(t)/\Delta\epsilon(\infty)$ が着色種の量変化を定量的に反映しているならば図の2本の曲線は一致するはずである。実際、着色種の量が $1/2$ になる時間より短時間側では2本の曲線はほとんど一致している。長時間側でのわずかなずれは $\Delta\epsilon$ 測定の実誤差範囲内とみなすこともできるので、 $\Delta\epsilon$ の変

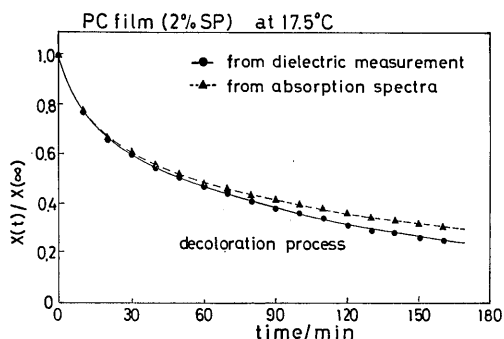


Fig. 4 Thermal fading process at 17.5°C pursued by dielectric constants and optical absorbance.

化は熱消色過程を定量的に検出していると結論してよいであろう。

次に照射光強度の着色速度および熱消色速度に及ぼす影響を調べてみた。Fig. 5 に 30°C における着色および熱消色曲線を示す。黒丸は照射光強度 0.5 mW/cm²、白丸は 0.3 mW/cm² の場合である。この図では縦軸は $\Delta\epsilon$ をそれぞれの場合の着色平衡時の $\Delta\epsilon(\infty)$ で割って規格化してある。着色平衡時の $\Delta\epsilon(\infty)$ の値自体は光強度に依存するが熱消色過程の $\Delta\epsilon(t)/\Delta\epsilon(\infty)$ 曲線の形は光強度にまったく無関係のはずで

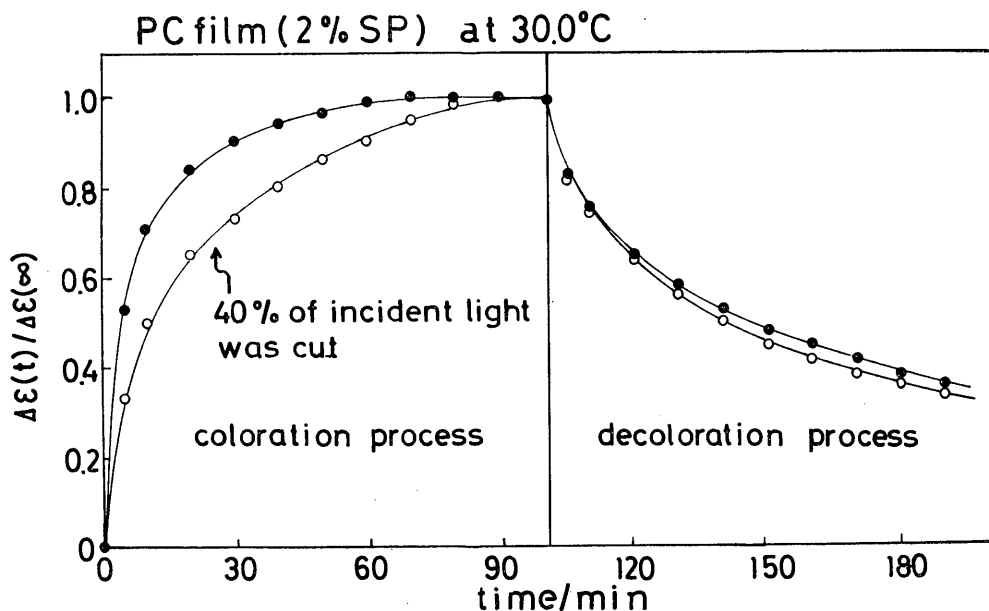


Fig. 5 Effect of intensity of incident light on coloration and thermal fading processes.

あり図の熱消色過程の曲線はその事実を明確にしている。一方、光強度に依存する着色過程は光強度が大きい方が速く平衡に達しており、このことは $\Delta\epsilon$ の増加が確かに着色過程における着色種の増加を反映していることを物語っている。

3.2. 誘電率変化と着色種濃度の関係

着色種生成に伴う誘電率変化量 $\Delta\epsilon(t)$ と着色種濃度との関係を把握できたならば、 $\Delta\epsilon(t)$ 曲線よりホトクロミック反応の速度を定量的に評価できる。本節では $\Delta\epsilon(t)$ と着色種濃度 $x(t)$ の関係式を導出する。

マトリックスポリマーとその中に分子分散したゲスト分子とから成るホトクロミックフィルムにおいて、その誘電分極 P はマトリックスポリマーの分極 P_M とゲスト分子の分極 P_G の和として与えられる。

$$P = P_M + P_G \quad \dots\dots\dots (1)$$

P_M はゲスト分子が光異性化を起こしてもその影響を受けることはないことができる。 P_G はさらに電子分極、原子分極、配向分極の和として与えられ、単位体積当りの i 種のゲスト分子の数を N_i とすると次式で表現できる。

$$P_G = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i (\alpha_e^i + \alpha_A^i + \alpha_\mu^i) \quad \dots\dots (2)$$

ϵ_0 は真空の誘電率、 α_e^i , α_A^i , α_μ^i は i 種分子のそれぞれ電子分極率、原子分極率、双極子分極率を示す。

ここで、ゲスト分子のうち N_u 個は無色種、 N_c 個が着色種であるとし (N_u , N_c は単位体積当りの分子数)、無色種分子の分極率の和を α 、無色種から有色種へ異性化することで生じる分極率の変化分を $\Delta\alpha$ とすると、

$$P_G = \frac{1}{3\epsilon_0} \{N_u\alpha + N_c(\alpha + \Delta\alpha)\} \quad \dots\dots (3)$$

$\Delta\alpha$ は $\Delta\alpha_e$, $\Delta\alpha_A$, $\Delta\alpha_\mu$ の成分より成り立っているが、どの成分が最も大きく寄与するかを考えてみる。一般に共有結合から成る有機分子の原子分極は電子分極に比べて小さく、無視できるとされるので $\alpha_A \ll \alpha_e$ 。また、ゲスト分子が固いマトリックス中に分散しており、測定温度、周波数では分子運動は凍結されているとすれば $\alpha_\mu \approx 0$ であり従って $\Delta\alpha_\mu \approx 0$ となる。すなわち、 $\Delta\alpha \approx \Delta\alpha_e$ と考えられる。そこで Fig. 2 に示した吸収スペクトル変化から可視域より長波長での試料フィルムの屈折率の変化 $2n \cdot \Delta n(\infty)$ を見積もり³⁾、それを実測の $\Delta\epsilon(\infty)$ と比較してみると、両

者は同じオーダーの値となる。このことは本実験で観測した $\Delta\epsilon$ がホトクロミック分子の電子構造の変化そのものを忠実に反映していることを推測させる。

(1), (3) 式を Clausius-Mosotti 式を用いて誘電率で表現すると、

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \{N_u\alpha + N_c(\alpha + \Delta\alpha)\} + P_M \quad \dots(4)$$

誘電率 ϵ のときの着色種濃度 (1 cm³ 当りの分子数) を x とし、光照射前の無色種濃度 (仕込 SP 濃度) を x^0 とすると、 $N_u = x^0 - x$, $N_c = x$ であるから、

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} (\alpha x^0 + \Delta\alpha x) + P_M \quad \dots\dots\dots (5)$$

光照射前の誘電率を $\epsilon(0)$ とすると、

$$\frac{\epsilon(0)-1}{\epsilon(0)+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \alpha x^0 + P_M \quad \dots\dots\dots (6)$$

また、 $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon(0)$ とおけば $\Delta\epsilon \ll \epsilon$ であるから、

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} - \frac{\epsilon(0)-1}{\epsilon(0)+2} \approx \frac{3\Delta\epsilon}{\{\epsilon(0)+2\}^2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

従って、

$$\frac{3\Delta\epsilon}{\{\epsilon(0)+2\}^2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \Delta\alpha x \quad \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式より誘電率変化 $\Delta\epsilon$ が着色種濃度 x に比例することがわかる。しかし、(8) 式の中の $\Delta\alpha$ (ホトクロミック反応による分極率変化) を数値的に見積もることは困難であるから、(8) 式を用いて $\Delta\epsilon$ の値から着色種濃度 x を算出することはできない。そこで光照射による着色反応と熱消色反応が平衡に達したときの誘電率増加 $\Delta\epsilon(\infty)$ とそのときの着色種濃度 $x(\infty)$ を用いて (8) 式を書き換えると、

$$\frac{\Delta\epsilon(t)}{\Delta\epsilon(\infty)} = \frac{x(t)}{x(\infty)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

(9) 式を用いると $\Delta\epsilon(t)$ 曲線より光着色反応および熱消色反応の過程を解析することができる。

3.3. 着色および熱消色速度の評価

3.3.1. 熱消色過程

着色種 (B) が速度定数 k' を持つ一次反応で無色種 (A) に変わる熱消色過程を考える。初期条件 $t=0$ で $x=x(\infty)$ を考慮すると

$$x = x(\infty)e^{-k't} \quad \dots\dots\dots(10)$$

(9) 式を用いて $\Delta\epsilon(t)$ の式になおすと、

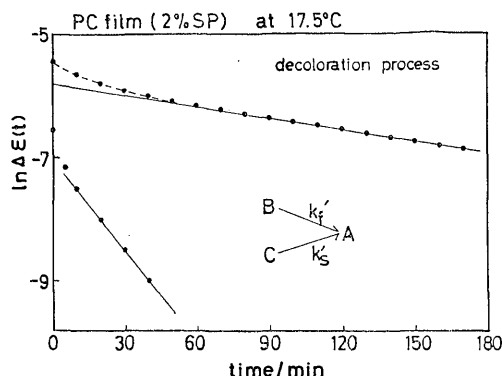


Fig. 6 Plots of $\ln \{\Delta\epsilon(t)\}$ vs. time for the thermal fading process at 17.5°C.

Table 1 The rate constants for the thermal fading process of spiropyran in polycarbonate by dielectric measurement.

Temperature (°C)	k_s' (min ⁻¹)	k_f' (min ⁻¹)
17.5	6.4×10^{-3} (5.0×10^{-3})	7.4×10^{-2} (6.9×10^{-2})
30.0	1.2×10^{-2}	1.4×10^{-1}
50.0	2.2×10^{-2} (2.2×10^{-2})	2.6×10^{-1} (2.6×10^{-1})

(): from the measurement of optical absorbance.

$$\Delta\epsilon(t) = \Delta\epsilon(\infty)e^{-k't} \quad \dots\dots\dots(11)$$

Fig. 6 に 17.5°C における熱消色過程についての $\ln \{\Delta\epsilon(t)\}$ vs. t のプロットを示した。長時間側では (11) 式の一次の速度式に良く適合しているが、短時間側にもっと速い反応が共存していることが認められる。長時間側の直線部分の傾きより遅い反応の速度定数 k_s' を求め、さらに短時間側で $\Delta\epsilon(t)$ の測定値より遅い反応の寄与分を差し引いた後再びプロットしなおすと、このプロットも良好な直線性を示し、その傾きより速い反応の速度定数 k_f' を求めることができた。30°C, 50°C の $\Delta\epsilon$ 曲線をも同様に解析し結果を Table 1 にまとめた。Table 1 には 600 nm における吸光度変化の曲線より同様の手続で求めた k_s' , k_f' の値を () 内に示している。誘電率変化より求めた値と分光学的手法より求めた値との一致は良好であり、試料フィルムの誘電率を追跡するという新しい手法でも、ホトクロミック反応の速度を従来行われて来

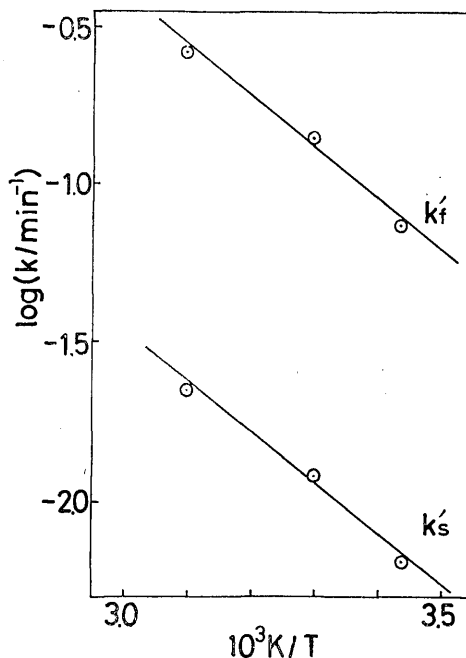


Fig. 7 Arrhenius plots of rate constants for slow and fast thermal fading processes.

た方法と同程度の精度で追跡できることがわかる。

熱消色反応において、速い反応遅い反応の2種が共存する事実はすでに熱消色反応の分光学的手法による研究から見い出されており、その原因は無色種を経由することなしには相互に転換できない2種の着色種の存在に帰せられている^{4)~6)}。

Fig. 7 に $\log k'$ vs. T^{-1} のプロットを示す。これより得られる活性化エネルギーは遅い反応に対して 7.1 kcal/mole, 速い反応では 7.4 kcal/mole であった。PC をマトリックスとした場合の文献報告は無いが PMMA をマトリックスとした例では遅い反応 18.6 kcal/mole, 速い反応 11.9 kcal/mole とされている⁷⁾。しかし、マトリックスポリマーが変わるとたとえば遅い反応では 15 から 27 kcal/mole まで変動するとされているので本報告の PC マトリックスの場合と PMMA マトリックスの場合を直接的に比較することはできない。

求められた活性化エネルギーの値はもちろん SP 分子の化学反応それ自体に対応づけるべきではなく、固いポリマーマトリックス中での SP 分子の運動性の難易を反映するものである。遅い反応と速い反応の活性

化エネルギーがほとんど同じであることは一見奇妙に見えるが、速度定数に含まれる活性化エントロピーの項に両者で大きな違いがあるものと推定される。

3.3.2 着色過程

無色種 (A) と着色種 (B) の間で光による $A \rightarrow B$ の着色反応 (速度定数 k) とその逆反応 $B \rightarrow A$ の熱消色反応 (速度定数 k') が存在するとすれば速度式は次のように表わされる。

$$\frac{dx}{dt} = k(x^0 - x) - k'x \quad \dots\dots\dots(12)$$

初期条件 ($t=0$ で $x=0$) および平衡時の条件 ($dx/dt=0$ で $x=x(\infty)$) の関係を用いると、

$$\frac{x(\infty) - x(t)}{x(\infty)} = e^{-(k+k')t} \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$\frac{x(\infty)}{x^0} = \frac{k}{k+k'} \quad \dots\dots\dots(14)$$

(13) 式を (9) 式を用いて書き換えると、

$$\frac{\Delta\epsilon(\infty) - \Delta\epsilon(t)}{\Delta\epsilon(\infty)} = e^{-(k+k')t} \quad \dots\dots\dots(15)$$

(15) 式は $\ln\{\Delta\epsilon(\infty) - \Delta\epsilon(t)\}$ を時間 t に対してプロットするとその傾きから正反応と逆反応の速度定数の和 $k+k'$ が求まることを示している。

Fig. 8 に 17.5°C における $\ln\{\Delta\epsilon(\infty) - \Delta\epsilon(t)\}$ vs. t のプロットを示した。熱消色過程の場合と同じく遅い反応と速い反応のふたつから成っており、同様の手法でふたつの過程を分離評価できた。Table 2 に各温度での解析より求めた $k_s+k'_s$, $k_f+k'_f$ の値をまとめた。50°C においては速い反応を分離評価することは実験的に困難であった。

着色過程に関する結果と前節の熱消色過程の結果を組み合わせると光着色の速度定数 k_s , k_f を分離して評価できる。すなわち、365 nm の光照射によって起る逆反応は熱消色反応に比べて無視できると考えてよいので、着色過程よりの $k+k'$ の項に含まれる k' は熱消色過程の解析より求めた k' と同一とすることが

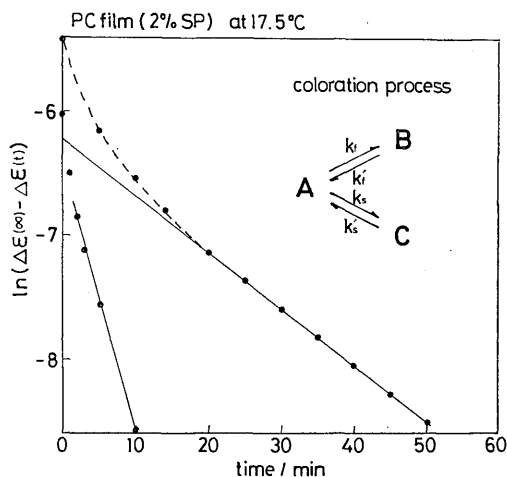


Fig. 8 Plots of $\ln\{\Delta\epsilon(\infty) - \Delta\epsilon(t)\}$ vs. time for the coloration process at 17.5°C.

できる。Table 2 にはそうして求めた k_s , k_f を同時に示している。

着色速度は照射光強度に依存するので、 k_s , k_f はホトクロミックフィルムの固有の値ではなく本実験で用いた条件下における見かけの着色速度定数にすぎない。着色速度を材料固有の値として評価するには試料への入射光子 1 個当たりの着色反応分子数を表わす量子収率 φ を求め、 φ を温度、照射光強度等の着色条件との関連で検討しなければならない。

試みに本報告で求めた着色速度定数の速い成分の値を用いて光照射初期の光異性化反応の量子収率を見積もってみた。波長 365 nm, 光強度 0.5 mW/cm² の入射光は試料表面の半透明金電極により約 60% が反射され 0.2 mW/cm² の光が試料に照射される。この光の大部分は試料中で吸収されるが、一部は裏面の不透明金電極に達し、その大部分は反射され再び試料中で吸収される。従って大まかには入射光はすべて 50 μm の試料フィルムに吸収されるとしてよいであろう。単位体積当りに吸収される光子数 n_0 を見積

Table 2 The rate constants for the coloration process of spiropyran in polycarbonate.

Temperature (°C)	$k_s+k'_s$ (min ⁻¹)	$k_f+k'_f$ (min ⁻¹)	k_s (min ⁻¹)	k_f (min ⁻¹)
17.5	4.6×10^{-2}	2.0×10^{-1}	4.0×10^{-2}	1.3×10^{-1}
30.0	5.8×10^{-2}	3.4×10^{-1}	4.6×10^{-2}	2.0×10^{-1}
50.0	6.5×10^{-2}	—	4.3×10^{-2}	—

もると 7×10^{16} 個/($\text{cm}^3 \text{ sec}$) となる。一方、照射初期過程に単位体積、単位時間当りに発生する着色種の数は $k_f x^0$ である。 $x^0 = 4.5 \times 10^{19}$ 個/ cm^3 , 17.5°C で $k_f = 2.2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ を用いると $k_f x^0 = 1 \times 10^{17}$ 個/($\text{cm}^3 \text{ sec}$)。量子収率 $\varphi = k_f x^0 / n_0$ を求めるとこの場合 1 より大きい値となる。これは吸収フォトン数、照射初期における着色分子数ともにその見積もり精度に問題を含んでいるためである。すなわち、吸収フォトン数の見積もりでは表面電極の透過率、吸収されずに試料を通過する光の量などを精度良く実験的に求めねばならない。また、 $k_f x^0$ で初期過程の着色速度を代表させることの妥当性も検討されねばならないであろう。

ここでの量子収率の見積もりから言えることは、本報告の手法で実験条件をさらに厳密に設定し解析手法を改良すればホトクロミック反応の量子収率を比較的簡単な手法で評価できることであり、またスピロピランの光異性化の量子収率は大まかに言って 1.0 に近いと推定できることである。

4. 結 論

ホトクロミック化合物をポリマーマトリックス中に均一に分散させたホトクロミックフィルムについて、光照射による着色反応および熱消色反応を試料フィルムの誘電率変化を追跡するという新しい手法により観測し解析を加えた。この手法の長所は第一に反応速度の追跡にまったく光学系を必要としないこと、すなわち光反応のための強い光と吸光度を測定するための観測光とを同一試料に同時に照射するという装置上の複雑さがなく、第二に分光学的手法では測定困難な高濃度にホトクロミック物質を含む系にも適用可能なことがあげられる。一方、短所としてはマトリ

ックスポリマーの誘電率が温度、周波数等に敏感であってはならないというマトリックスポリマー選択上の制限があげられる。また、誘電率の微小変化を追跡するため、高い測定精度が要求されること、吸光度による場合と異なり誘電率変化量とホトクロミック反応の絶対量を 1:1 対応させることが困難である点も短所に数えられるであろう。

本報告の手法はここで用いたスピロピラン化合物以外にも種々のホトクロミック化合物を用いたホトクロミックフィルムに適用でき、着色反応、消色反応の速度、量子収率等の評価に有効であるものと期待される。

本研究の一部は赤井録音録画技術研究助成金（昭和56年度）によった。

参 考 文 献

- 1) R. Heiligman-Rim, Hirshberg, and E. Fischer, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2465, 2470 (1962).
- 2) M. Kryszewski and B. Nadolski, *Pure & Appl. Chem.*, **49**, 511 (1977).
- 3) W. J. Tomlinson, E. A. Chardross, R. L. Fork, C. A. Pryde, and A. A. Lamola, *Appl. Opt.*, **11**, 533 (1972).
- 4) Z. G. Gardlund, *Polymer Letters*, **6**, 57 (1968).
- 5) Z. G. Gardlund and J. J. Laverty, *Polymer Letters*, **7**, 719 (1969).
- 6) D. G. Wilson and H. G. Drickner, *J. Chem. Phys.*, **63**, 3649 (1975).
- 7) M. Kryszewski, D. Lapienis, and B. Nadolski, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2423 (1973).