

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

### 光励起による有機材料の光学機能化 Opto-functionalization of organic materials by photoexcitation

森野慎也

#### 1. はじめに

オプトエレクトロニクスの発展、光情報処理への展望を視野にいれ、有機化合物の光学的な性質と応用に興味を持たれつつある。有機化合物は、その電子分極に起因する光学的な性質を持ち、化学反応や分子の配向制御により、その光学物性を制御できる。これは、光学的な機能の発現へと結び付けられる。

また、有機化合物への光励起により光化学反応や、発光、無輻射失活などの光物理過程が誘起される。この二つを結び合わせることで、光励起による光学物性の制御、ひいては、その中を伝播する光の制御が可能となる。本論文では、光化学過程、光物理過程を用いて、有機材料の光励起による屈折率と分子配向の制御を実現し、また、その際の屈折率、複屈折の詳細な測定と有機分子の配向ダイナミクスの評価を行っている。

#### 2. 光化学反応による光学物性の制御（フォトオブティカル効果）

光励起により光化学反応を誘起することができ、この際の化学構造の変化により光学物性を制御できる。この効果を、フォトオブティカル効果とよび、その検討を行った。アゾベンゼン誘導体、ジアリルエテン誘導体、フルギド誘導体については、ポリマー媒体中における光異性化反応による、屈折率変化や偏光励起による複屈折などの報告はなされているが、屈折率の波長分散やその変化についての体系的な報告はなされていなかった。第二章では、ポリメチルメタクリレート(PMMA)中に光異性化色素をドーブした系、もしくは、ポリマー鎖に光異性化色素を導入した系について屈折率スペクトルと、その光異性化反応による変化を *m*-line 法による屈折率評価とクラマース・クローニッヒ解析を用いて、初めて実測した。光異性化色素として、アゾベンゼン誘導体、フルギド誘導体、ノルボルナジエン誘導体を用いた。また、ノルボルナジエン基を高分子鎖中に持つポリマーについても検討を行った。

まず、ノルボルナジエン誘導体をドーブした PMMA 薄膜、もしくは、ノルボルナジエン基を導入した高分子薄膜の屈折率、および、その光異性化による変化について検討を行った。その結果、ノルボルナジエン基を側鎖にもつポリマーである、P(MMA-co-GMA-PNCA)

において、He-Ne レーザの波長である 632.8 nm において、0.01 にも及ぶ屈折率変化を得た。当時、この値は、光異性化反応により得られる屈折率変化としては、世界最高水準であった。このポリマー薄膜にマスク越しの露光を行うことで、導波路リソグラフィが実現できた。

さらに、FG540、*p*-methoxyazobenzene、P(MMA-co-GMA-PNCA)の屈折率スペクトルと、その光異性化による変化を測定した(図 1)。FG540/PMMA についての結果を図 2 に示す。この値より、特に、FG540、*p*-methoxyazobenzene(MAB)をドープした PMMA 薄膜を用いて作成される光-光制御素子の動作条件、スイッチングエネルギーについて検討を行った。FG540/PMMA 系、MAB/PMMA 系のおのおのについて、動作波長 624 nm、577 nm、スイッチングエネルギーとして、170 nJ、820 nJ という値を得た。

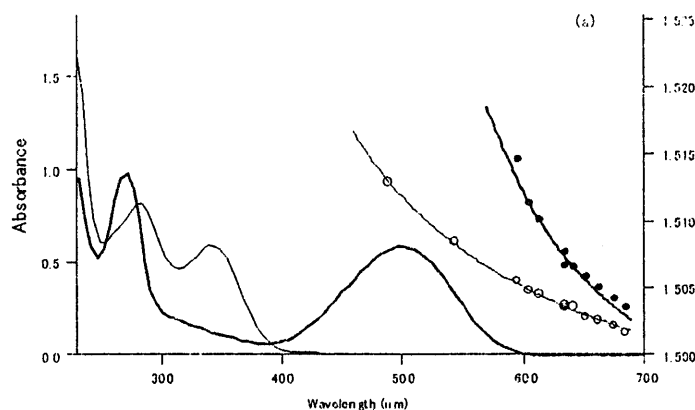


Fig. 1. Absorption spectra and refractive index spectra of FG540/PMMA.

また、*p*-*N,N*-dimethylaminoazobenzene (DAAB)を PMMA にドープした系において、光異性化前後の屈折率、また、偏光照射による複屈折について評価を行った。光異性化反応により DAAB/PMMA 薄膜の屈折率が減少することが分かった。また、偏光照射の際に分子が異方的な配向を示し、0.001 の複屈折が生成した。特に、偏光照射時の光異性化反応を、偏光スペクトルを用い詳細に解析したところ、*trans* 体より *cis* 体への光異性化反応時に、そのうちの 13.5%が、照射偏光の電場方向から垂直方向へと動くことが明らかになった。これは、偏光励起による光配向メカニズムを定量的に解析した例としては初めての報告である。

### 3. 液晶の分子配向に対する光物理過程の効果

第三章では、光学物性に光物理過程が及ぼす効果を明らかにした。液晶は、自己組織化による大きな配向異方性を示すことがよく知られている。光化学反応による液晶系の配向については、よく知られているが、光化学反応を示さない色素の光励起によっても廢校する可能性があることを、第二章の研究の中で予測し、第三章では、光化学反応を示さない色素をドープし、光励起による液晶の配向の変化とその速度論的な解析を行った。

二色性色素であるキニザリンを、液晶である 4-octyloxy-4'-cyanobiphenyl (8OCB)に溶解した。8OCB は、スメクチック相とネマチック相を示すが、特に、スメクチック相において光による液晶配向の変化を検討した例は非常に少なく、スメクチック相、ネマチック相の両相状態中の光励起による配向変化についての検討と比較が重要である。

ラビング法を用いて調製した、ホモジニアス配向を示す液晶セルと、ラビングを行わずに

調製したランダムブランチ配向を示す液晶セルの二種類を用いた。これらの液晶セルに Ar<sup>+</sup>レーザを照射したところ、両者のセルとも、光照射に伴い、液晶の配向が乱れていき、照射の停止とともに、配向の乱れが緩和する様子が観察できた。

さらに、光照射による配向変化挙動の温度依存

性をラビング法により配向させた液晶セルを用いて、昇温過程中、降温過程中の両者について検討した。また、その応答の速度論的解析から、ネマチック相温度域では、二成分の応答が得られた。また、スメクチック相温度域では、昇温時の光照射中には、二成分の応答が見られたが、その他の場合には、一成分の応答を示した。これは、ネマチック相とスメクチック相において、色素分子との相互作用とその影響する距離とが異なるためであると考えられる。色素の励起状態における分極と液晶の分極が相互作用に寄与しているものと考えられる。

#### 4. 化学反応が光学物性に及ぼす効果

光学物性は、分子の電子分極により決定されるが、光化学反応のみならず、化学反応によっても制御される。有機材料の光学機能化を検討する上で、化学反応による光学物性の制御は、光励起による光学機能化の基礎を成すものである。そこで、第四章では、高分子の光学物性における化学反応の影響を検討した。特に、ポリイミド誘導体に着目して、その線形、非線型光学特性を調べた。

ポリイミドは、並外れた耐熱性、強度を持つことで有名な高分子であるが、新たに、光学材料としての応用が期待されている。ポリイミド(PI)は、異性体としてポリイソイミド(PiI)を持ち、両者とも、ポリアミド酸(PAA)が前駆体である。また、PAA と PiI は、加熱により熱イミド化反応を示し、PI を生成する。近年、PAA 薄膜の熱イミド化時によって得られた PI 薄膜が、主鎖の強い面内配向による大きな複屈折を示すことが報告されている。また、PiI はそれぞれのモノマーユニットがイミン構造により結合されるため、長い共役長をもつ可能性があり、三次の非線型光学材料としての応用が期待できる。

第四章では、まず、いくつかの PAA 薄膜について、その熱イミド化時の面内配向挙動について検討を行った。その結果、まず、基板上に製膜された PAA 薄膜は、薄膜面内に配向していることが明らかになった。また、PAA 薄膜/空気界面のほうが、基板/PAA 薄膜界面

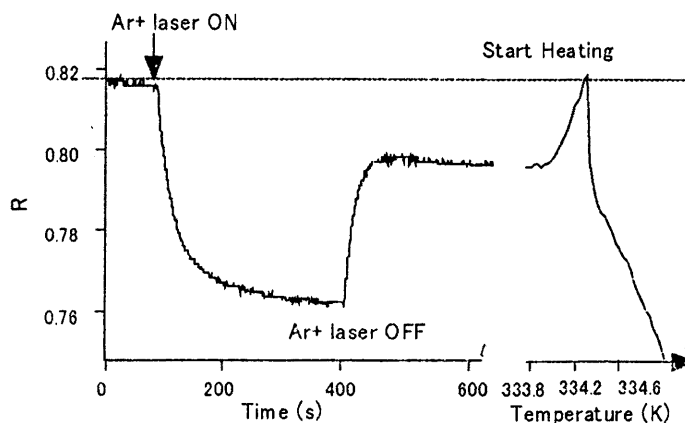


Fig. 2. An example of photoinduced response at 333.8K and successive heating in the S<sub>A</sub> phase during heating process.

よりも、強く配向していることが明らかになった。これは、溶媒の蒸発がPAA薄膜/空気界面のほうが速いため、膜の収縮がすみやかにおこり、このために、延伸の効果が現われやすいためであろう。また、さらに高温まで加熱したところ、100 °C までは、溶媒の蒸発により、200 °C まではイミド化により 200 °C からは、高分子鎖のバックリングにより配向が進行することが明らかになった。

また、多数のポリイソイミドを合成し、その非線型光学特性をメーカープリング法により評価したところ、ピロメリット酸二無水物と *p*-フェニレンジアミンをモノマーとして持つポリイソイミド(PiI(PMDA/PDA))が、 $\chi^{(3)}$ ( $3\omega: \omega, \omega, \omega$ )値として、 $4.0 \times 10^{-12}$  e.s.u.を示した。PiI(PMDA/PDA)を熱処理したところ、熱イミド化反応が起こり、イミド化率は、減少した。 $\chi^{(3)}$ ( $3\omega: \omega, \omega, \omega$ )値のイソイミド含量依存性を図3に示す。

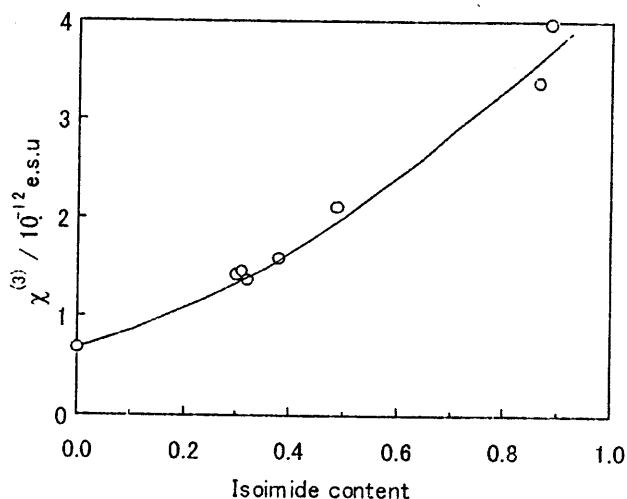


Fig. 3. The change in  $\chi^{(3)}$  for PiI(PMDA/PDA) films with various isoimide contents

## 5. まとめ

本論文では、光励起による有機材料の光学機能化についてとりくんだ。高分子薄膜中での光化学反応、あるいは、化学反応による光学物性の変化を測定し、屈折率、複屈折、非線型光学定数を制御できることが明らかとなった。特に、導波路リソグラフィが実現でき、デバイスへの応用が可能であることをしめした。また、光異性化反応を用いた光スイッチングについても、その動作条件を推定した。光化学反応を用いた光学機能を応用する場合、受動的な素子への展開が合理的であると考えられる。また、光励起により生じる光学物性の変化より、分子の配向ダイナミクスを評価した。光学物性の測定が、分子の運動、微視的環境を明らかにする方法となりうることを示した。

これらの結果は、有機光機能材料研究の発展として有意義な知見を与え、光化学と光学物理との学際領域を橋渡しする新しい研究方向を指し示すものである。