

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 森野 慎也

オプトエレクトロニクスおよび光情報技術の発展にともない、有機化合物の光学的な性質とその応用に対する興味が広がりつつある。有機化合物の光励起により、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、分子構造や配向の変化を惹き起こすことができる。有機化合物は、その電子分極に起因した光学的な性質を持つため、光励起により引き起こされるこれらの変化は、光学物性の変化へと結びつけられる。これは、光励起による光学物性の制御を可能とするものであり、光励起による光学的な機能の発現が期待されている。

本論文では、光化学過程、光物理過程を用いて、光励起による有機材料の屈折率と分子配向の制御を実現している。また、光励起により得られる屈折率、複屈折の変化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い、光学物性の変化を特徴づけ、応用への展望を述べている。

第一章では、有機材料の光学物性を決定する要素や制御する方法について述べ、現在までの報告例をまとめている。

第二章では、光化学反応による化学構造や配向状態の変化を用いた光学物性の制御について、光学物性の変化が等方的な場合と異方的な場合にわけて研究している。

まず、光異性化反応による屈折率変化の評価より、ノルボルナジエン基を導入したポリマーが、非共鳴領域（透明領域）において 0.01 にも及ぶ屈折率変化を示すことを明らかにしている。研究のなされた時点では、この値は、光異性化反応により得られる反応前後ともに透明なフィルムの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。また、光異性化色素をドープした高分子薄膜の屈折率スペクトル測定と、その光異性化反応による変化を実測し、これらの結果より、光異性化反応を用いた、光-光制御素子の動作条件や、スイッチングエネルギーを推定している。

次に、偏光励起による光異性化反応と、反応にともなう配向生成のメカニズムを定量的に評価している。アゾベンゼン誘導体をアモルファスな高分子媒体中にドープした系に対して、偏光照射を行うことで、反応とともに分子が異方的な配向を示し、複屈折が生成することを確認した。この現象を、偏光スペクトルを用い詳細に解析したところ、励起偏光に対して平行方向に吸収のモーメントを持つトランス体から生成されるシス体のうちの 13.5 %が、照射偏光に対して垂直方向に吸収のモーメントを持つように変化していることが明らかになった。これまで、アモルファス中で偏光励起による光配向のメカニズムを定量的に解析した例はなく、本論文において、初めて、配向生成のメカニズムを定量化した形で表すことに成功している。

第三章では、液晶の配向に対して、光物理過程が及ぼす効果を扱っている。二色性色素を含有する液晶を用いて作成した、ホモジニアス配向を示す液晶セルに、ア

ルゴンイオンレーザを照射したところ、光照射に伴い、液晶の配向が乱れ、照射の停止とともに、配向の乱れがもとに戻る現象をみつけ、色素を含有する液晶系で、光化学反応を行わない場合でも、光励起により分子配向ひいては複屈折の制御が可能であることを明らかにした。さらに、光照射による配向変化挙動とその緩和過程の温度依存性を、昇温過程中、降温過程中の両者について評価し、色素分子と液晶分子間の相互作用の内容について考察している。

第四章では、ポリイミド・ポリイソイミド誘導体の線形・非線形光学特性に対する化学反応の影響について述べている。まず、ポリイミド誘導体の前駆体であるポリアミド酸薄膜が示す、熱イミド化時の面内配向挙動について評価を行った。ポリアミド酸の加熱に伴う面内配向は、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 からは高分子鎖のパッキングの変化により進行することが明らかになった。また、ポリイミドよりも共役部分の長い6種類のポリイソイミドを合成し、その三次非線形光学特性をメーカープリング法により評価して、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が、三次の非線形光学定数として、 4.0×10^{-12} e.s.u.を示すことを明らかにしている。ポリイソイミドの熱イミド化反応に伴い、三次の非線形光学定数は1桁減少する。

以上のように、本論文は、光励起による有機材料の光学機能化について研究を行い、高分子薄膜中での光化学過程、光物理過程、あるいは化学反応により引き起こされる分子の電子状態や配向の変化を実測するとともに、その結果として得られる、屈折率・複屈折・非線形光学定数等の光学物性の変化と、分子の電子状態や配向の変化との間の基礎的関係を明らかにしたものである。これらの結果は、有機光機能材料研究の発展に対して有意義な知見を与え、光化学と光学物性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。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。