

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 下村 武史

本研究では2次非線形応答としての動的電気複屈折測定法の理論的な整備並びに測定装置の開発を行い、高分子・ソフトマテリアル系に幅広く適用し、そこから得られた知見をもとに本測定法の優位性を示すことを目的としている。

本論文は8つの章により構成され、各章の概要は以下の通りである。

第1章では序論として本研究で注目した電気複屈折法に関する従来の取り扱いが紹介されている。高分子溶液における分子配向、変形により誘起される電気複屈折は基本的に2次非線形応答であるが、従来この非線形性という点がおろそかにされてきた。本章では特に、この非線形性応答という点に着目し、既存の取り扱いに対する問題提起を行っている。

第2章では第1章で提起した問題点を受けて、一般的な時間発展方程式から非線形余効関数および応答関数の導出が行なわれている。従来の時間域測定では非線形余効関数である時間軸に関して積分した形でその応答が得られるのに対して、周波数域では非線形応答関数の一部すなわちある周波数軸での切片のみを観測しているということが示され、時間域と周波数域を関係づけるには2次元非線形余効関数または応答関数を測定することが必要であることが明らかにされた。この一般的な非線形余効・応答関数の具体的な計算により、これまで定式化がなされていない分子、構造変形などによる電気複屈折緩和を容易に計算することが可能となった。そこで、具体例として、この非線形余効・応答関数を分子配向における電気複屈折緩和、分子変形における電気複屈折緩和それぞれの場合に導入し、それぞれの電気複屈折緩和の表式の導出が行われている。特に周波数域の測定を行うと、dc成分からは内部運動（キャリア移動）に関する情報が、 2ω 成分からは配向緩和または変形緩和に関する情報が分離して観測されるという結果が得られた。さらに、それぞれのdc成分は線形誘電緩和と完全に等価な情報を有することを明らかとした。これにより幅広い系に適用可能な電気複屈折応答解析の一般的な処方せんが提示された。

第3章では以上のモデルを検証するために、実際に2次非線形応答関数測定のための電気複屈折緩和測定装置の製作について詳細に述べられている。

第4章では高分子電解質水溶液系を対象に、実際の2次元非線形応答関数測定について述べられている。測定された2次元応答関数を2次元フーリエ変換した2次元余効関数を用いて、時間域の応答の再現が可能であることを示すことに成功し、時間域、周波数域の等価性を実験面から確認することに初めて成功した。

第5章では分子配向による動的電気複屈折の代表例として導電性高分子ポリ(3-ヘキシル

チオフェン) (P3HT) 溶液への適用について述べられている。低ドープ状態における P3HT 塩化メチレン溶液において、 2ω 成分からは導電性高分子鎖の配向緩和が、dc 成分からは疑似双極子型の配向緩和 (LF 緩和) と 2 種類の誘起双極子型の緩和 (MF、HF 緩和) が観測された。配向緩和の緩和時間および LF 緩和からは高分子鎖の主鎖形態に関する情報が得られ、この緩和時間から温度、溶媒変化によるクロミズム現象をともなう高分子形態の変化に関する詳細な検討が行われている。また、分子量にあまり依存しない HF 緩和はローカルなキャリア拡散モードに対応し、分子量に強く依存する MF 高分子全長程度に渡るキャリア拡散モードであることが明らかにされた。このように、導電性高分子には π 電子共役構造の欠陥に挟まれたローカルな領域をキャリアが拡散するモードと、そうした欠陥を乗り越えながら高分子鎖全長程度を拡散するモードが存在すると結論づけられている。

第 6 章では構造形成による動的電気複屈折の代表例として導電性高分子ポリアニリン (PANI) とシクロデキストリン (CD) の混合系における包接錯体形成過程への応用について述べられている。CD は線状高分子との間でネックレス状の包接錯体を形成することが報告されているため、線状高分子として導電性高分子を用い、導電性高分子が絶縁性の環状分子により被覆された分子被覆導線の作製が試みられた。PANI と β -CD の混合溶液中において、低温で急激に電気複屈折信号が増大し、PANI が CD を次々に串刺しにしたネックレス状の包接錯体すなわち分子被覆導線が転移的に形成されたことが確認された。この構造体は導電性高分子の主鎖形態を棒状に制約し、ゴーシュなどの欠陥を排除できるため、分子エレクトロニクスにおける配線材料として期待できることが記されている。

第 7 章では分子変形における動的電気複屈折の代表例としてマイクロエマルション系への適用について述べられている。水、油、界面活性剤 3 成分混合系の油中水滴相 (L_2 相) における動的電気複屈折測定から、ドロップレットの変形緩和を観測され、この緩和時間から水滴を取り巻く界面活性剤膜の曲げ弾性率を求めている。また、この L_2 相は温度によって不安定化し、その相分離点近傍で膜の弾性率が温度とともに柔らかくなる様子が確認された。中性子スピンエコーなどの大がかりな装置で測定することの多い曲げ弾性率を実験室レベルの簡便な装置で測定できる利点が示されている。

第 8 章では、本研究により得られた知見を総合的にまとめるとともに、今後の展望が述べられている。

以上のように本論文で著者は、動的電気複屈折測定法を理論、実験の両面から開発し、幅広い対象に適用することで極めて有意義な知見が得られること示した。これは、この分野の基礎学術的な発展のみならず、近年期待されているナノテクノロジー分野、特に単一分子の電気・光機能分野への応用において、その進展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認められる。