

極性高分子中での光ポーリング過程

(静岡大学・工) ○石田雄基、杉田篤史

序

3 次の非線形光学効果の一種である光ポーリング効果は、静電場によるポーリング法と同様に分子を配向させ、分極を誘起するために有効な手法である。この原理を利用した 3 次元光メモリなどの応用技術も提案されている。このような光誘起された分極を利用する際、その保持時間が長くなることが望ましい。これまでの研究では、光ポーリング効果を示す物質として非晶性の PMMA(ポリメチレンメタクリレート)や PVAc(ポリビニルアセテート)などをマトリクスとし、アゾベンゼン形の極性色素分子をドーピングしたものが用いられてきた。これに対して本研究では強誘電性高分子である PCPS(ポリシアノフェニレンスルフィド)をマトリクスとした試料に関する光ポーリング効果について調査を行った。強誘電体をマトリクスとして用いることにより、光誘起により生じた色素の配向分極は、マトリクスの自発分極と相互作用をし、長時間の記録保持効果が期待される。しかし、ポリフッ化ビニリデンなどの一般的な強誘電性の高分子は結晶性を示し、色素を均一に分散させることができない。PCPS では強誘電体でありながら非晶性を示すため、マトリクスとしての利用が可能である。

実験

PCPS は次の手順で合成した。出発物質として、2,6-ジフルオロベンゾニトリルと 1,4-ベンゼンチオールを用い、これらを溶媒である *N,N*-ジメチルアセトアミド中で、反応温度 160°C にて 3 時間反応させた。続いて硫化ナトリウムを加え、再び 160°C で 3 時間反応を続けた。このとき、中和剤の炭酸ナトリウムと触媒である臭化テトラエチルアンモニウムを加えた。合成された高分子は、蒸留水とエタノールにより精製した。

試料を励起するための光源として、チタンサファイア再生増幅器(パルス幅 50 fs、パルスエネルギー 1 mJ、波長 800 nm、1 kHz)より発生したフェムト秒光パルスを用いた。書き込み過程、すなわち誘起分極は、基本波とその 2 倍の周波数を持つ SHG(第二高調波)を時間的、空間的に同時照射する必要がある。SHG は、非線形光学結晶である BBO 結晶中にて発生させた。一方、読み込み過程、すなわち誘起分極の持続時間の観測は、SHG を止め基本波のみを照射したときに発生した SHG 信号の強度を光電子増倍管により測定した。試料にはマトリクスとして PVAc、PMMA、PCPS に 10 wt% の DR1(ディスパースレッド 1)をドーピングしたものを用いた。PVAc 薄膜と PMMA 薄膜は、PVAc と PMMA それぞれをテトラヒドロフランに溶かし、スピコート法によりガラス基板上に作成した。PCPS 薄膜は、PCPS を *N,N*-ジメチルホルムアミドに溶かし、キャスト法によりガラス基板上に作成した。

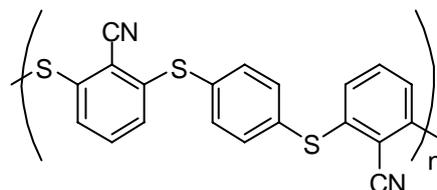


Fig.1 PCPS の構造

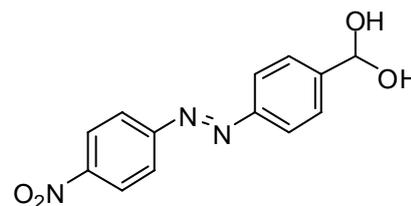


Fig.2 DR1 の構造

結果・考察

Fig.3に様々な高分子マトリクスにドープしたDR1の定常吸収スペクトルを示す。いずれの吸収スペクトルにおいても、320 nm及び500 nm付近にピークを持つ2つの吸収スペクトルが見られる。PMMA、PVAcをマトリクスとした場合、長波長側のピーク1(ピーク波長 500 nm)の強度が短波長側のピーク2(ピーク波長 320 nm)よりも大きいことが分かる。これに対して、PCPSをマトリクスとした場合の吸収スペクトルでは、ピーク2の強度がピーク1の強度と比較して、はるかに大きくなっていることが分かる。PCPSをマトリクスとした試料が、他の2つの試料と比較して吸収スペクトルに大きな違いが表れた理由として、DR1中のニトロベンゼン部位とPCPS中のシアノベンゼン部位との間での錯体形成過程が挙げられる。錯体形成によって電荷移動型の光誘起過程が活性となったのであろう。

Fig.4はPVAc、PMMA、PCPSそれぞれのマトリクスに対して光ポーリング後のSHGの減衰過程を示したものである。従来の研究ではナノ秒光パルスが光源として利用されていたが、パルス幅がフェムト秒の光パルスを用いても光ポーリングを実現できることが確認された。いずれの試料も信号の減衰過程は2つの指数関数を仮定することにより再現された。Table.1に各試料についての時定数 τ_{fast} 、 τ_{slow} 及び2つの減衰成分の初期強度比 A_{fast}/A_{slow} を示す。過去の研究報告によると、速く減衰する成分はシス体からトランス体への異性化過程、遅く減衰する成分はトランス体のDR1の配向緩和過程に起因するものと考えられている。PCPSをマトリクスとして用いた場合と、PVAc、PMMAをマトリクスとして用いた場合とでは、時定数に大きな違いは見られなかった。時定数 τ_{fast} はシス体からトランス体への異性化時間と、シス体の配向緩和に関する拡散定数により決定され、時定数 τ_{slow} はトランス体の配向緩和に関する拡散定数によって決定されることが知られている。PCPSにおける時定数 τ_{fast} 、 τ_{slow} が他の2つの場合と比較して顕著な違いが見られなかった理由として、ニトロ基を持たないベンゼン環が周囲の束縛がなく他の非晶性高分子をマトリクスとした場合と同様に回転運動が比較的自由にできることが考えられる。

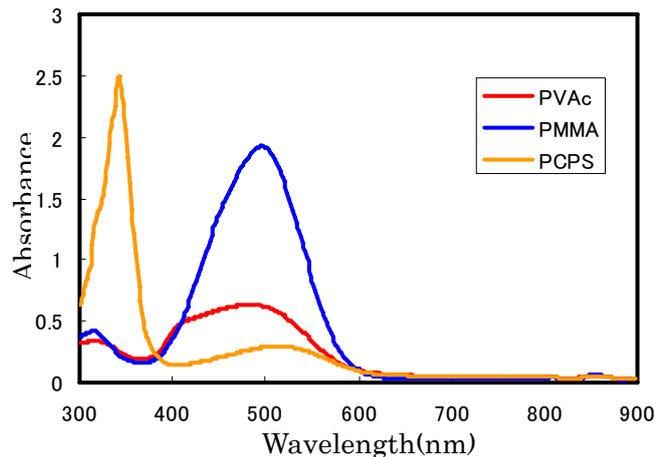


Fig.3 吸光度の測定

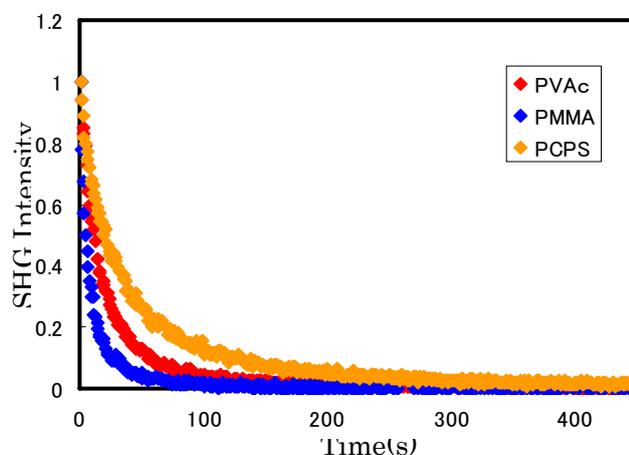


Fig.4 読み取りの測定

Table.1

	τ_{fast}	τ_{slow}	A_{fast}/A_{slow}
PVAc	14	65	0.79/0.21
PMMA	6	33	0.83/0.17
PCPS	15	72	0.54/0.46