

4P046

極性高分子中にドーブした DR1 の光ポーリング過程の温度依存性

(静岡大学・工) ○石田雄基、森本真史、間瀬暢之、田坂茂、杉田篤史

序

基本波とその半波長波の光を同時照射したときに 3 次の非線形光学効果により静電場が発生し、分子分極を配向させる現象を光ポーリングと言う。光ポーリングは通常のポーリングに比べ、絶縁破壊を起こすことなく高電圧をかけることができる点が特徴である。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。通常、光ポーリング効果を示す物質として非晶性のポリメチルメタクリレート(PMMA)などをマトリクスとし、アゾベンゼン系の極性色素分子のディスプレイ染料 DR1 (Fig.1)などをドーブしたものが用いられる。しかし、マトリクス高分子の熱運動により脱分極してしまうため、その寿命が有限であることが問題である。この問題を克服するために、色素分子をグラフトするマトリクスとして、ガラス転移温度の高いポリマーを利用するなどの手法がとられている。これに対し本研究では長時間の光誘起分極を保持することのできる試料として、強誘電性高分子であるポリシアノフェニレンスルフィド(PCPS, Fig.2)をマトリクスとした試料を用いた光ポーリング法について提案する。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分極が、マトリクスの自発分極と相互作用をすることにより、配向の長寿命化が期待される。

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-ベンゼンジチオールを用い、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 0.5 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。試料温度はを用い、30°C から 80°C までに設定した。試料にはマトリクスとして PMMA、PCPS に 10 wt% の DR1 をドーブしたものをを用いた。いずれの試料の場合とも、DR1 とマトリクス高分子を溶媒に溶かし、スピコート法によりガラス基板に薄膜を作成した。

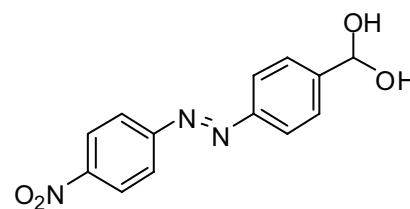


Fig.1 DR1 の構造

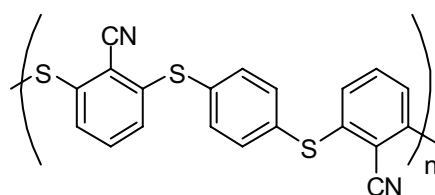


Fig.2 PCPS の構造

結果・考察

Fig.3 にPMMAをマトリクスとする薄膜から発生する光誘起SH波の時間変化を、Fig.4 にPCPSをマトリクスとする薄膜から発生する光誘起SH波の時間変化をそれぞれ示す。いずれの実験においても光誘起分極の書き込み時間は 20 s である。PCPSをマトリクスとする試料の場合は、SH波の減衰は指数関数二個と定数の和として再現された。一方、PMMAをマトリクスとする試料の場合は指数関数二個の和として再現された。過去の研究においても、DR1 の光誘起SH波の減衰過程は二個の指数関数の和によって再現されることが報告されている。この報告によると、早く減衰する成分はDR1 がシス体からトランス体へと異性化する過程、遅く減衰する過程はDR1 の配向が緩和する過程を反映したものである。本研究で観測された二種類の指数関数的減衰成分はこれらに対応するものであると考えられる。Fig.5 に早く減衰する成分に関する減衰時定数 τ_{fast} 、Fig.6 に遅く減衰する成分に関する減衰時定数 τ_{slow} の温度依存性をそれぞれ示す。

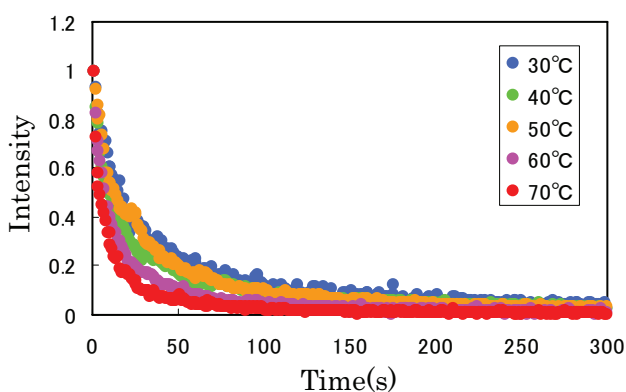


Fig.3 DR1 をドーブした PMMA における光誘起 SH 信号の時間依存性

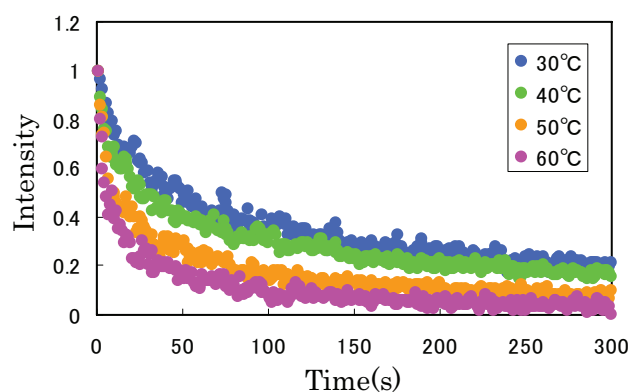


Fig.4 DR1 をドーブした PCPS における光誘起 SH 信号の時間依存性

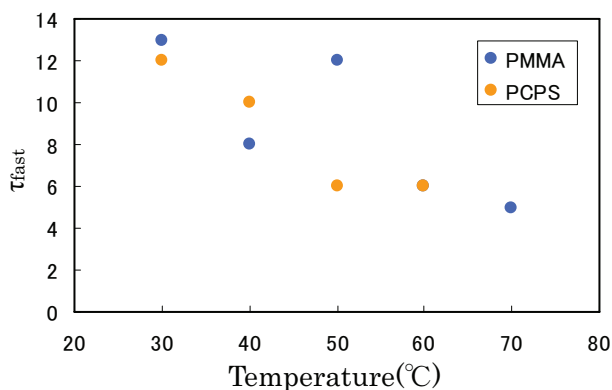


Fig.5 τ_{fast} の温度依存性

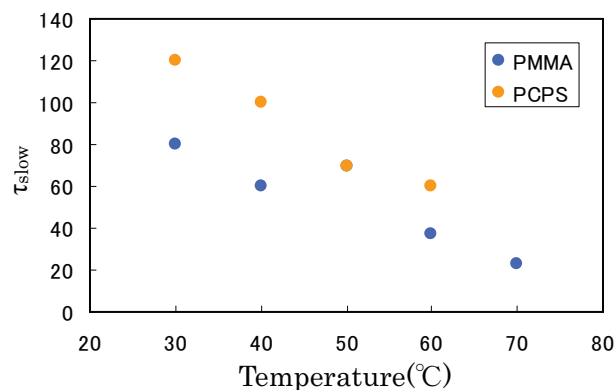


Fig.6 τ_{slow} の温度依存性

Fig.5、Fig.6 それぞれより、いずれの時定数 τ_{fast} 、 τ_{slow} とも温度上昇と共に減少している。PCPSをマトリクスとした場合と、PMMAをマトリクスとした場合を比較すると、 τ_{fast} に関してはどちらもあまり差は見られないが、 τ_{slow} ではPCPSをマトリクスとした試料の方が大きな値をとっていることが分かる。これはDR1 の光誘起分極とマトリクスの自発分極が相互作用した結果によるものと考えられる。また T_g より低い温度では光ポーリングが観測されるが、 T_g より高い温度では光ポーリングを観測することができなかつた。 T_g より高い温度ではマトリクスの運動が盛んになり、DR1 の配向を維持することができなかつたと考えられる。