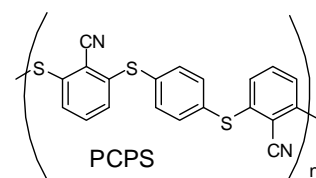


序

アモルファス高分子は透明性を示すことから光学材料として古くより利用されてきた。プラスチックレンズ、プラスチック導波路、プラスチック光ファイバーはその代表的なものである。ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン、ポリカーボネート等はその代表的なものである。また、適当な有機色素と複合化することにより機能性高分子としての利用も可能である。我々はこれまでの研究でアモルファス性を示しながら自発分極を持つポリシアノフェニレンスルフィド(PCPS(図 1 上))について調査してきた。PCPS は反転対称性を持たないために、それ単体でも二次非線形光学効果が得られるが、PCPS に分子超分極率の大きな色素をドープレ、ポリマーの内部電場により配向分極させることができれば、大きな二次非線形光学効果が得ることが期待される。今後、PCPS を非線形光学ポリマーのマトリックス材料としてへと利用していく上で、その準備段階として色素ドープレ物質の基本的な光学的、電気的性質について理解することは大変重要な課題である。そこで、本研究ではこの課題について取り組むため、アゾベンゼン系色素であるディスプレイレッド 1(DR1(図 1 下))をドープレした PCPS 複合体薄膜の焦電特性や吸収スペクトルの温度依存性について調べた。



実験

線形光学特性について調査するため DR1 をドープレした PCPS 薄膜の紫外・可視吸収スペクトルを測定した。比較材料として DR1 をドープレした PMMA の吸収スペクトルを測定した。試料は SiO₂ 基板上に 10wt%の DR1 をドープレした PCPS 薄膜でありスピコート法により作成した。30℃から 100℃までの昇温時と降温時の

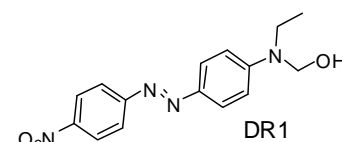


図 1 PCPS と DR1 の構造

吸収スペクトルを測定した。焦電特性の試料の作成方法は次の通りで、高分子薄膜の上下にアルミニウム電極を積層したものである。ガラス基板上に電極としてアルミニウムを真空蒸着させ、そこに PCPS に 10wt%の DR1 をドープレしたジクロロメタン溶液を溶液キャスト法により薄膜を作成した。薄膜の上にアルミニウムを再び真空蒸着させ、薄膜を電極間に挟んだ。アルミニウム電極面積は 1mm²とした。測定は室温から 200℃までの昇温過程及び降温過程について調査した。温度変化率は 2℃/min である。

結果・考察

図 2 は PCPS 中の DR1 の吸収スペクトルを示す。比較のために PMMA 中での DR1 の吸収スペクトルを示す。いずれも 500nm 付近にピークを持つ吸収特性が見られた。この吸収は π - π^* 遷移によるものであると考えられている。吸収ピークは

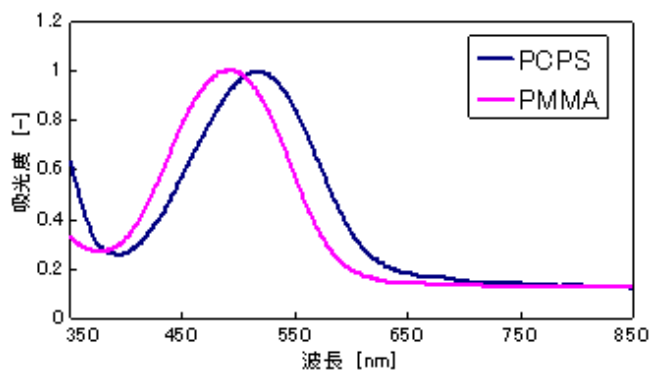


図 2 PCPS-DR1 の吸収スペクトル

PMMA 中より PCPS 中のほうが 31nm も長波長側に見られる。吸収スペクトルの赤方偏位の理由として周囲のマトリックスとの双極子-双極子相互作用と錯体形成の影響が考えられる。この問題について明らかにするために様々な極性を持つ溶液中での DR1 の吸収スペクトルを測定した。図 3 は双極子-双極子相互作用の大きさを示す。誘電関数 Δf と各種溶液及び PCPS, PMMA 中の DR1 の吸収ピーク波長の関係をグラフに示したものである。誘電関数は次の Lippert の式によって定義される。

$$\Delta f = f(\varepsilon) - f(n) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 2} \quad \text{ここで、}\varepsilon\text{は誘電率、}n\text{は屈折率である}$$

PCPS とベンゾニトリルを除く溶媒中では Δf 値の大きさに関らず、ピーク波長はほぼ一定である。これに対して PCPS, ベンゾニトリルは他に比べて高波長シフトしている。ベンゾニトリルも基本骨格は PCPS と同一であることから DR1 はベンゾニトリルや PCPS のシアノ基と錯体を形成していると考えられる。

焦電特性の測定結果を図 4 に示す。PCPS のガラス転移点 (T_g) は 60°C である。昇温過程では T_g を超えると信号は増加を開始し、110°C で信号は消失する。色素の融解温度付近の 150°C 付近で再び信号が現れる。一方、降温過程では 150°C 付近の信号は見られず、120°C 付近から再び分極が形成されることが分かる。以上の結果より T_g 以下では色素をドープした複合系でも分極構造が形成されることを示すものである。

図 5 は PCPS-DR1 薄膜 30, 100°C での吸収スペクトルです。温度が高い程吸収スペクトルは低波長側にシフトしている。これは温度が高くなるにしたがって、高分子膜の分子運動性が大きくなることにより色素とマトリックスとの相互作用が小さくなったことによると思われる。一方ピークシフトは T_g 付近で不連続な変化が見られなかった。これは色素の電子状態がマトリックスである PCPS より受ける影響は局所的なものであり、PCPS の分極による配向分極の影響を受けていないことを示す。

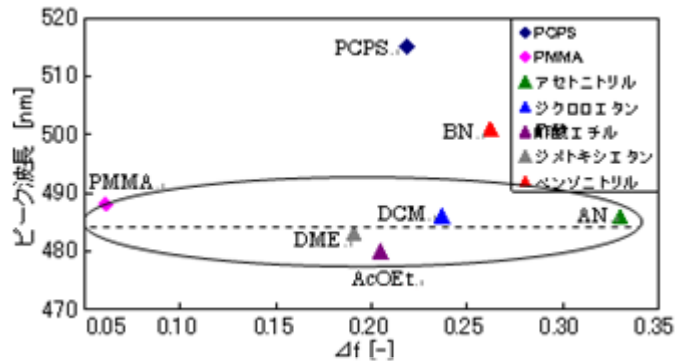


図 3 各溶液及び PCPS、PMMA 中の DR1 の吸収ピークと誘電関数 Δf との関係

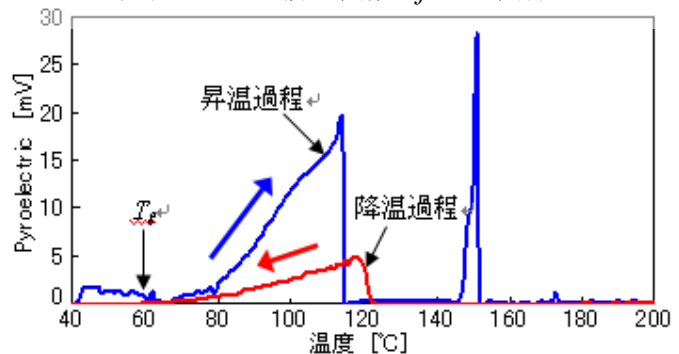


図 4 PCPS-DR1 の焦電信号の温度依存性

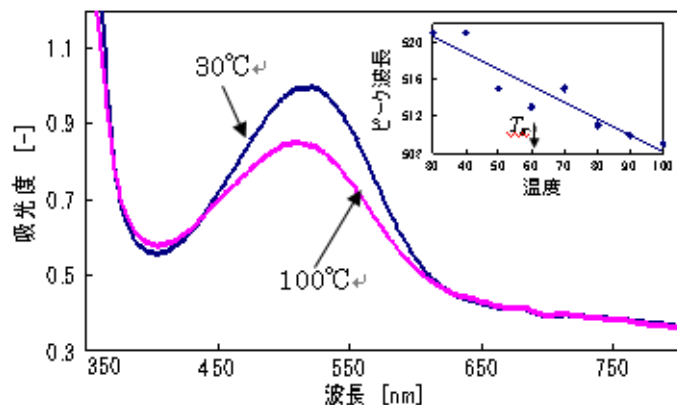


図 5 PCPS-DR1 の吸収スペクトルの温度依存性