電場配向高分子の緩和

Relaxation in Electric Poled Polymers

王 力鳴 理化学研究所国際フロンティア
Liming WANG

二次非線形光学効果は水晶など対称心を欠く結晶で観測される光学応答であり、周波数通信やポッケルス効果を利用した光シャッターなどに実用化されている。1986年に Singer らがポリメタクリル酸メチルなどのガラス状高分子に非線形光学 (NLO) 活性な色素を分散した高分子薄膜をガラス転移点温度 (T_g) 以上で電場印加により双極子を配向 (ポーリング) させ、二次非線形効果を付与できることを見出した¹⁾。薄膜形成能を有する高分子二次非線形光学材料は導波路型電気光学素子への応用が期待されるために、大いに注目を集めている。しかし、 T_g 以下の温度でも配向が緩和し、失活することが明らかにされてきた。実用的な応用を考えると、電場配向緩和の抑制が重要な課題であり、色素分散系から共有結合で側鎖に導入された側鎖型高分子²⁾、さらに安定な配向が期待できる主鎖型高分子²⁾や架橋による配向固定の試み²⁾がなされている。

このポーリングによる電場配向とその緩和は高分子の有する不均一性と深く結びついている。 T_g 以上の温度では双極子を有する NLO 色素分子あるいはユニットは外部電場強度に従い電場配向する。色素分散系や色素を側鎖に有する高分子では自由体積中での色素分子やユニットの運動として、電場配向およびその緩和が説明されている。これらの高分子の第二高調波発生 (SHG) 強度の減衰の時間依存は 2 種類の緩和時間を有する biexponential 関数³⁾や Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) の拡張指数関数³⁾を用いて解析されている。拡張指数関数を用いた場合には γ の値は 0.25 から 0.4 となることが報告されており、高分子の不均一性に由来して、配向緩和の時定数に分布のあることが示唆される。

一方、主鎖型高分子の場合は側鎖型高分子などと異なり、その化学構造に依存して配向緩和過程が異なることが期待される。アクセプターを導入したカルバゾールを NLO 色素として 3, 6 位で結合した主鎖型ポリエステルでは、その正味の双極子モーメントベクトル (μg) はポリマー主鎖 (図 1 η 軸方向) に垂直である⁴⁾。ポーリング後、その SHG 強度はポーリング電圧をオフした直後か

ら減衰が観測される。前述の側鎖型高分子などと異なり、この主鎖型高分子の SHG 強度の時間減衰は biexponential 関数や KWW 拡張指数関数で当てはめることができない。初期減衰は個々のカルバゾール色素の η 軸回りの回転に伴う双極子や二次非線形分子極率 (β) の緩和である。この局所回転は主鎖の化学結合の種類により異なるが、非常に速く、高分子の二次非線形光学感受率 ($\chi^{(2)}$) に大きく影響するため、SHG 強度は初期の短時間で著しく変化する。この過程は図 1 の緩和関数 ϕ_a で表され、ほぼ双極子の自由回転とみなすことができる。一方、NLO 色素ユニットは剛直であり、上述の回転運動以外の動きはフレキシブルな主鎖全体もしくは一部が動く必要がある。この局所環境の変化を誘起する主鎖の動きは NLO 色素ユニットの局所回転に比べ、ゆっくりとした動きであることが予想される。この主鎖の緩和は図 1 の緩和関数 ψ_β で表される。従って、この主鎖型高分子の SHG 強度 $I(t)$ の時間減衰 $\phi(t)$ は次式に従う。

$$\phi(t) = \left[\frac{I(t)}{I(t=0)} \right]^{1/2} = \psi_\beta [A + B\phi_a(t)] \quad (1)$$

ここで $A+B=1$, B は $\chi^{(2)}$ の係数である。通常、主鎖の緩和挙動はそれぞれ異なる局所環境で起こる初期過程の重み付け加算 (Weighted Summation) であり、周波数領域で広がりを持つ。したがって、拡張指数関数で表される⁵⁾。

$$\psi_\beta(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_\beta} \right)^\gamma \right] \quad (2)$$

ここで γ は 0 から 1 の値をとり、緩和時間に分布があることを示唆している。一方、主鎖型高分子の主鎖に組み込まれた色素ユニットは、ほぼ自由回転すると考えると、デバイの単一緩和モデルに対応し、緩和関数は次式の指数関数で表される。

$$\phi_a(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1} \right) \right] \quad (3)$$

図 1 カルバゾール主鎖型高分子とその緩和運動

表1 SHG 強度の時間減衰から求めた緩和パラメータ

温度 (°C)	τ_1 (sec)	τ_2 (sec)	A (%)	γ
22	26968	255	52.8	0.5
40	10388	119	48.7	0.5
60	3967	112	46.1	0.5
80	2335	92	36.3	0.5
100	869	73	29.5	0.5

図2の主鎖型高分子のSHG強度の時間減衰の等温線は緩和関数(1),(2),(3)式に従う。図2より明らかなように $B\phi_a(t)\Psi_\beta(t) \approx B\Psi_\beta(t)$ は初期緩和に対応し、 $\phi_a(t)$ は長時間の緩和挙動に対応する。表1は種々の温度における減衰曲線から求めたパラメータをまとめた。この主鎖型高分子とはほぼ同じ T_g を有する色素分子分散系に比べ、特に高温側でその緩和時定数が大きくになっていることが分かった。

この電場配向高分子の緩和時間の温度変化はアウレニウス型ではないが、一般に自由体積理論による Williams-Landel-Ferry (WLF) 式に広く従うことが報告されている⁹⁾。この電場配向緩和の観測には、SHGの測定だけでなく、誘電緩和や熱刺激電流なども応用され、電場配向高分子材料の二次非線形光学応答という新しい観点から、高分子の緩和運動の理解がリバイバル的に重要になっている。

本稿をまとめるに当たり種々ご指導頂いた理化学研究所国際フロンティア・ナノ有機フォトニクス材料研究チーム雀部博之チームリーダーおよび、和田達夫副主任研究員に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, M. L. Schilling: *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1800 (1988)
- 2) C. S. Willand, D. J. Williams: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 1304 (1987)
- 3) T. Goodson III, C. H. Wand: *Macromolecules*, **26**, 1837 (1993) (and references there in)
- 4) Y. D. Zhang, M. Yamakado, T. Wada, H. Sasabe: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **6**, 201 (1993)
- 5) T. S. Chow, W. M. Prest, Jr.: *J. Appl. Phys.*, **53**, 6568 (1982)
- 6) M. Eich, A. Sen, H. Looser, G. C. Bjorklund, J. D. Swalen, R. Twieg, D. Y. Yoon: *J. Appl. Phys.*, **66**, 2559 (1989)

図2 SHG 強度の時間減衰と緩和関数

国際フロンティア研究システム
ナノ有機フォトニクス材料研究チ
ーム・研究員、理博
研究テーマは有機非線形光学材
料、主に物性評価。
〈趣味〉水泳、読書