クロインクポリマー

偏光で観る“偏光で機能する高分子材料”

Keiko TAWA

田和 圭子

子どもの頃、「1秒間に地球を7回半回ることのできる光」にただ漠然と興味をもっていた。その記憶が残っていたせいいかどうかはわからないが、大学4年生での研究室配属時には、「光を測定手段として用いる」あるいは「光によって機能を付与する」のどちらかで光とかかわりたいと思った。配属後に決まった私の卒業研究のテーマは前者の方で、偏光で構造を見ることを学んだ。その後、修士・博士課程では蛍光偏光解消法によって高分子鎖の局所運動を見る研究に携わった。

大阪工業技術研究所に就職してからは「偏光」は測定手段にとどまらず、偏光によって機能する高分子をテーマとして研究を始めた。それが色素分散高分子膜における「偏光誘起異方性」(偏光照射によって生じる複屈折や吸収二色性)であった。色素分散高分子膜における過渡的な偏光誘起異方性は、1980年代にブルガリアの研究者らによって始められ¹⁾、過渡的ホログラムや光スイッチング素子としての応用への期待とともに研究は進められた。しかし、分子の構造や挙動から、この機構を調べるような研究は、いまだなお十分にはなされていない。

アゾ色素は二つの異性体(トランス(T)・シス(C))をもち、紫外可視領域のある特定の波長の光を照射することによって光異性化(T→C)を起こす。そこで、照射光に直線偏光を用いると、その偏光軸と平行な方向の遷移モーメントをもつアゾ分子のみを選択的に励起し、異性化させることができる。このとき高分子をマトリクスとすると、選択的に異性化させた分子が、回転拡散によってランダム配向になろうとするのを高分子鎖が抑制し、偏光誘起異方性が生じる。これが、この系での偏光誘起異方性の発現機構についての従来の解釈であるが、私は、この異方性の大きさや応答速度を制御・支配する因子を分子の構造や動的挙動から明らかにすることが重要だと考えた。

電子供与基と受容基をもつ橙赤色のアゾ色素(DA型)では、熱異性化(C→T)が速い。そのため、私は過渡的な偏光誘起異方性についての研究を始めるにあたって、このDA型アゾ色素が有効だと考えた。また、マトリクスとしては成膜性のよいPMMAを選んだ。まず偏光紫外可視分光法によって、偏光(Ar⁺レーザー光)を

①生年 ②大学(院)の研究室名
と研究テーマ ③現在の専門分野

①1967年 ②京都大学大学院工学
研究科/山本雅英研究室/蛍光偏光
解消法による高分子鎖の局所運動
③高分子光物理化学、高分子物性

照射しながらピーク波長で吸収二色性の変化を測定した。T体の異方性の生成・消滅過程は理解できたが、C体の吸光係数は非常に小さく、C体の異性化過程や異方性の生成・消滅過程をフォローするには、この方法だけでは難しかった。そこで、分子内の置換基の動きを観測できる偏光FT-IRスペクトルを偏光照射しながら *in situ* で測定した。この偏光照射によって、アゾ色素の振動モードに帰属される吸収バンドの強度変化に二色性が観測された。しかし、これらのバンドにはT体・C体両成分の寄与があるため、このスペクトルから直接T体とC体の配向がわかるわけではなかった。ひとつの分子がT↔Cと異性化することを考慮し、これを解析する方法はないかと考えた。結局、MichlとThulstrupの著書²⁾にある配向因子がこの問題を解く鍵となった。偏光紫外可視・FT-IRの両スペクトルに配向因子を導入することで、高分子中でのアゾ色素がT体、C体でそれぞれどのように配向しているか、分子がどのような動きで異性化したかを明らかにすることができた³⁾。さらに、さまざまな種類の高分子を用いて、異方性が高分子の自由体積や極性にどのように依存するかを調べることができ、高分子マトリクス効果⁴⁾について理解を深めることができた。

偏光誘起異方性の機構を分子の挙動から調べる一方で、最近、ある特定の光学配置で、フォトクロミック色素分散高分子膜の偏光誘起異方性を利用して、論理演算素子の一つであるXOR素子が作製できることがわかった。これは二つのデジタル情報の違いを検出することができるシステムである。このような光学素子をはじめ、偏光機能材料の開発は、私にとってまだ始まったばかりである。このような材料・システムの開発とともに、その原点でもある分子の構造や運動を「偏光で観る」研究も忘れずに続けていきたいと思う。

文 献

- 1) T. Todorov, *et al.*: *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-22**, 1262 (1986)
- 2) J. Michl, E. W. Thulstrup: "Spectroscopy with Polarized Light", VCH, New York (1986)
- 3) K. Tawa, *et al.*: *Appl. Spectrosc.*, **52**, 1356 (1998)
- 4) K. Tawa, *et al.*: *Polymer*, in press

Polarized Light-Active Polymeric Systems Observed by Polarized Light

(工業技術院大阪工業技術研究所・主任研究官、博士(工学))