

氏名・(本籍)	かたぎひでゆき 片木秀行
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1764号
学位授与年月日	平成12年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	ポリジアセチレン微結晶の作製と物性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 中西 八郎 教授 吉良 満夫, 山本 嘉則 助教授 及川 英俊

論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 PDA微結晶の作製
- 第3章 PDA微結晶の金属修飾
- 第4章 PDA微結晶のサイズに依存した物性の評価
- 第5章 PDA微結晶の3次非線形光学特性
- 第6章 総括

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

近年、微結晶に関する研究が広がっている。その光学特性に関して、量子サイズ効果と呼ばれる興味深い現象が、サイズが数ナノメートル以下の無機微結晶において確認され、3次非線形光学感受率の増大が報告されている。これに対して有機微結晶に関する研究は無機微結晶に対して遅れており、作製法すら確立されていなかった。このような背景のもと、本研究では対象化合物として高い非線形光学特性を持つポリジアセチレン(PDA)を用い、これまで詳細な検討がなされていなかった微結晶の作製法の確立とそのサイズ制御、さらにこのサイズ制御されたPDA微結晶の光学特性の評価を行い、非線形光学材料(光スイッチング材料)への応用のための基礎実験を行った。

第2章 PDA微結晶の作製

有機微結晶の作製法として再沈法を確立した。再沈法とは、攪拌している水の中に、対象とする有機化合物を溶かした溶液をシリンジから注入することにより、溶解度の差を利用して有機微結晶を析出させ微結晶を水分散液という形で得る手法である。本研究では、再沈法におけるジアセチレン(DA)微結

晶の生成過程を追跡した。再沈直後の初期段階ではDAは無定型微粒子を形成しており、その後室温下約10分の間は無定型微粒子内での分子の再配列により微結晶化することが可視吸収スペクトル、電子顕微鏡観察および粉末法X線回折などの測定により明らかとなった。DA微結晶は、紫外線照射により固相重合が進行し、PDA微結晶を生成した。このことから、微結晶のサイズ制御は無定型微粒子のサイズを制御することにより可能であると示唆された。

再沈直後の初期段階における散乱光強度を測定した結果から、無定型微粒子のサイズは注入する溶液の濃度に依存することが明らかとなった。実際、溶液濃度を2.5 mM, 10 mMとすると、得られる微結晶サイズは、電子顕微鏡よりそれぞれ50 nm, 80 nmであることが確認された。さらに注入溶液に種々の界面活性剤を添加することにより約10ナノメートルから数マイクロメートルまでの広範囲でサイズ制御できることを明示した。

第3章 PDA微結晶の金属修飾

PDA微結晶への金属コートにより、表面プラズモンと励起子間での相互作用により非線形光学感受率が増大するという理論が提案されていたにもかかわらず、作製に関してはこれまでほとんど手が付けられていなかった。本章では再沈法により作製したPDA微結晶を核に用い、その表面への金属コートを行った。

ファイバー状PDA微結晶存在下、銀鏡反応を試みたところ、約30 nmの銀微粒子が微結晶表面を覆っていることが電子顕微鏡より確認され、銀コートに成功した。さらに、サイズ100 nmのPDA微結晶を用いてブドウ糖還元による銀コートを試みた。その結果、あらかじめPDA微結晶表面を2価のスズイオンで処理すると、より緻密な銀コートができることが明らかとなった。添加する銀塩の量を変化させることにより、コートされた銀の厚さを制御することも可能であった。その他、銀以外の金属コートについても試み、またそれらの生成機構について考察を行った。

第4章 PDA微結晶のサイズに依存した物性の評価

PDA微結晶の光学特性の評価として可視吸収スペクトルを測定した。その結果、結晶サイズの減少および温度の増加に伴って吸収極大位置は高エネルギー側にシフトした。この原因を解明すべく、励起子とフォノンとの相互作用を考慮して、考察を行った。分子内振動（高振動フォノン）と励起子との相互作用の強さ（Huang-Rhys因子）を求めたところ、微結晶サイズが小さいほど相互作用の度合いが強いことがわかった。一方、分子間振動（低振動フォノン）と励起子との相互作用を反映する吸収線幅は、温度の上昇に伴って線幅が増加した。この挙動は豊沢による理論とほぼ一致するものであり、温度の上昇とともに熱励起が可能な低振動フォノンと強く相互作用を起こした結果であると示唆された。これらの考察をもとに、吸収極大位置のシフトの原因は、結晶サイズの減少に伴う格子歪みの増大や、温度上昇に伴うトランスファーエネルギーの減少により、励起子バンド幅の狭化が起きたため高エネルギーシフトしたものと考察できた。

第5章 PDA微結晶の3次非線形光学特性

PDA微結晶の共鳴領域における3次非線形光学感受率 ($\chi^{(3)}$) をZ-scan法により評価した。異なる2種類の微結晶サイズについて $\chi^{(3)}$ の実部 ($\text{Re } \chi^{(3)}$) を比較したところ、サイズ100 nmの方が、サイズ30 nmよりも約2.6倍大きな値を持つことが明らかとなった。さらにこのサイズ100 nmの微結晶の集積薄膜化を行い、高濃度化した薄膜の $\text{Re } \chi^{(3)}$ は、 -1.9×10^{-7} esuであり、これは非線形屈折率の値に換算すれば $-5.6 \text{ cm}^2/\text{GW}$ に相当する。この値は入射する光の強度が約数十メガワットで屈折率の下2桁が変化するという、

優れた非線形光学材料への可能性を示すものである。

さらにPDA微結晶を導入したFabry-Perot光共振器にポンプ光を照射すると、白色連続光を入射した際に得られるフリンジパターンはシフトし、PDA微結晶の光スイッチング材料としての有用性を確認できた。

第6章 総括

以上、本論文のまとめを述べた。

論文審査の結果の要旨

有機微結晶を光機能材料として実用化するには、散乱損失の低減、材料形態の多様性、また新たな光物性発現が求められる。本研究では、3次非線形光学材料として期待されているポリジアセチレン(PDA)を対象として、微結晶作製におけるサイズ制御から光学特性の評価およびその光機能材料化までを一貫して行うことを目的とした。これまでこのような系統的な研究例は皆無であった。

作製法として用いた再沈法において、まずサイズ制御を行うために、微結晶生成過程の解明を行った。モノマーであるジアセチレン(DA)微結晶は無定型微粒子を経て形成されることを初めて明らかにした。この事実から注入溶液濃度を希釈することにより、さらに小さなPDA微結晶を再現性よく作製できた。さらに界面活性剤の添加により、さらに広範囲なサイズ領域でサイズ制御できることも明らかにした。

また、さらなる3次非線形光学特性の増大を目指した材料化としてのPDA微結晶への金属コートにも、無電解メッキ法により初めて成功した。

PDA微結晶の励起子吸収極大位置が微結晶サイズや温度によってシフトする事実をつきとめた。このことは従来の量子サイズ効果では説明できなかつた。そこで新たに励起子と微結晶内のフォノンとの相互作用のサイズ、温度依存性を考慮することにより、合理的に説明することができた。

さらに、PDA微結晶の3次非線形光学特性をZ-scan法により評価し、その非線形光学特性のサイズ依存性を明らかにした。また、PDA微結晶を用いた光スイッチ素子への基礎研究として、Fabry-Perot光共振器を用いて検討した結果、光スイッチング特性の発現を確認することに初めて成功し、PDA微結晶は良質な非線形光学材料として有用であることを明らかにした。

以上、筆者は自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示しており、よって片木秀行提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。