

## 非線形の発色団ポリマー材料の光吸収

Lockheed Martin社とStandard Universityの研究者たちは、共同の実験/モデリングの研究の中で定量的構造物性相関 (QSPPR)、力場、および量子力学の技法を用いて、染料/ポリマーをベースにした電気光学素子の光学特性を研究してきました。染料/ポリマーをベースにした素子は、ファイバー網、空中、および宇宙ベースの通信に関連した広帯域用途の光導波路技術に応用されるものとして認められています。

この研究では、Bisphenol Aポリマーの部類の中でのポリマー構造の変化が、これらのホスト-ゲスト材料の近赤外の光吸収に与える影響を、染料の成分を一定にして、一連の染料濃度について調査しています。染料の吸収損失については、ソルバトクロミズムが重要な役割を果たすことがわかりました。吸収損失と吸収スペクトルの変化の関係は、染料-ポリマーの相互作用エネルギーによって理解することができます。頂点移動の挙動は、ポリマーホストの溶媒極性関数によって説明できます。その結果によると、より球状に近い形の染料は近赤外の損失が減少することがあり、このため材料の改良につながります。

### はじめに

予想していたように、地球上、空气中、さらに宇宙をベースにしたネットワーク用のデータ通信量が増大したことが、光通信材料を進展させる原動力になっています。この種の用途で特に興味深いのは、RF-フォトリソグラフィとして用いる光ファイバーです。これらの用途に関して、大きな超分解率

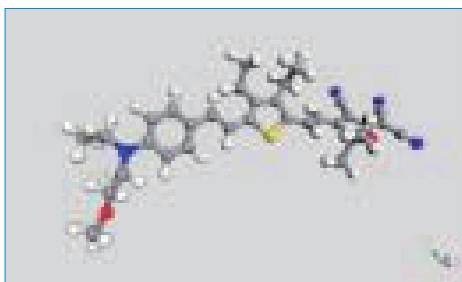


図 1: 非線形の光学的ゲスト染料 LMC0-4E6m

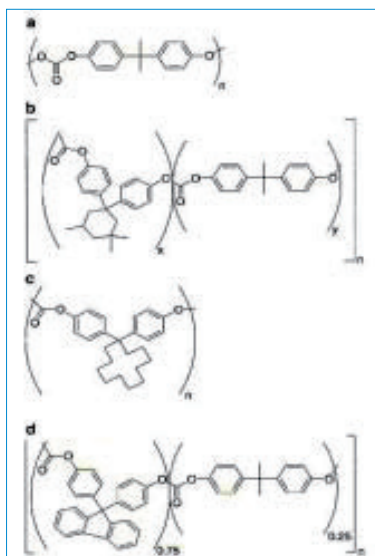


図 2: ゲストポリマーとして用いられるBisphenol Aのさまざまな構造

## Organization

Lockheed MartinSpace Systems  
Stanford University

## Products

BIOVIA Materials Studio COMPASS  
BIOVIA Materials Studio DMol<sup>3</sup>  
BIOVIA Materials Studio Synthia  
BIOVIA Materials Studio ZINDO

をもつ非線形の光学的 (NLO) 発色団を含むポリマーが用いられて、最適な物性をもつように材料の大きな進歩が遂げられました。これらの材料の電気光学的な活性の最適化は、大量の実験と理論的な研究分野でした。

共同の実験/モデリングの研究において、Lockheed Martin社とStandard Universityの研究者たちは、これらの材料の光学的損失を体系的に特徴づけ、構造物性相関を展開し、光学損失メカニズムのより深い理解と、光学活性を失わずにこの損失を最小化する戦略を導きました。

研究者たちは、一連のBisphenol A誘導体のホモポリマーおよびコポリマー(図2)にゲストとして組み込まれている、高い超分解率をもつNLO染料(国内ではLMCO-4E6mと呼ばれる)(図1)のスペクトル特性を、染料濃度に応じて研究しました。

### 結果

光熱偏向分光 (PDS) によって、すべてのゲスト-ホスト材料について3つのスペクトルの最小値で、吸収損失と染料濃度の関係が線形の依存性であることが明らかになり、染料とポリマーの間に強力な相互作用が不足していることがわかりました(図3)。吸収損失と濃度の関係を示す傾きの傾向について詳細な研究が行われ、近赤外の損失挙動がソルバトクロミズムによって完全に左右されること、吸収損失が多くなればなるほど主な吸収ピークが赤方偏移することがわかりました。この染色移動挙動は、C2-Synthiaによって予測されるように、ポリマーの誘電性に相関付けることができました。予測された誘電性は、一般化されたKawskiの相関にインプットとして用いられ、実験的に得られたピーク移行の頻度と溶媒移行の関数が関連付けられました。このモデルは、C2-ZINDO計算によって予測されるように、双極子モーメントに引き起こされた変化を繰り返し再現し、近赤外吸収損失挙動が、屈折率や誘電率などのポリマーの誘電性に基いて予測できることを示しています。このモデルはまた、染料の幾何学的な図形の影響も組み入れて、染料の形状が球状により近ければ材料の改良につなげることができることも示唆しています。

DMol<sup>3</sup>による分子軌道スペクトルの予測によって、励起した状態では、基底状態のpolyeneの性質とは対照的に両性イオン構造が示され、したがって極性の強い誘電体媒質によって安定することがわかりました。ポリマーの極性により近赤外吸収損失に見られた増加は、同様の状況下で期待された分子の超分極率の改良とは相容れないものです。これによってわかることは、矛盾が存在すること、さらにポリマーの誘電性、染料の形状、および双極子モーメントを最適に組み合わせると電気光学素子の改良につなげることができることです。

## 参考文献

1. Hasanein, A. A.; in Modern Nonlinear Optics, Kieliech, S. Ed. Advances in Chemical Physics LXXXV; John Wiley and Sons : New York, 1993; part 2.
2. Barto, R. R.; Frank, C. W.; Bedworth, P. V.; Epstein, J.; Ermer, S.; Taylor, R. E. Proc. SPIE 2003, 4991, 575.
3. Barto, R. R.; Frank, C. W.; Bedworth, P. V.; Ermer, S.; Taylor, R. E. Proc. J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 8702.
4. Kawski, A. Z.; Z. Naturforsch. A. 2002, 57, 255.
5. Figure taken from ref.3 with permission of the authors.