

Photonics 2016

京都大学 エネルギー理工学研究所

准教授 中嶋 隆

(平成 28 年度国際会議等参加助成 AF-2016238)

キーワード：構造変化，結晶性高分子薄膜，中赤外光

1. 開催日時

2016 年 12 月 4 日～8 日

2. 開催場所

インド工科大学カーンプル校，インド

3. 国際会議報告

3.1 会議の概要

International Conference on Fiber Optics and Photonics (Photonics) はレーザーを用いた基礎研究から応用研究までを対象とする広範な国際会議であり、1992 年にインドのバンガロールにあるインド理科大学院 (Indian Institute of Science) で初めて開催されて以来、隔年でインド国内の主要な大学にて持ち回りで開催されてきた。今回の国際会議は米国光学会 (Optical Society of America, OSA) を主なスポンサーの 1 つとして、インド工科大学カーンプル校で開催された。初日にはチュートリアル講演が行われ、その後 3 日間の本会議の間には午前それぞれ 3 つのプレナリー講演の後、7 つのパラレルセッションに別れて約 180 余りの口頭講演が夕方まで行われた。また、ポスター発表も 100 件以上が行われた。

3.2 発表の概要

我々のグループでは、レーザーを駆使した結晶性高分子薄膜の構造制御を目指しており、現在はその第一段階として、結晶性高分子薄膜の加熱熔融、およびその後の自然冷却に伴う構造変化(結晶性→非晶性→結晶性)を光学的に時間分解その場計測する研究を進めている。

吸収色素を微量添加したポリエチレン薄膜試料に波長 1064nm の Nd:YAG レーザーを 150mJ/cm² 程度のフルエンスで 1 パルス照射すると、光吸収によって色素が瞬時に加熱され、その後ただちに起こる熱拡散によってポリエチレン薄膜温度が融点(～135°C)を超える。この急激な薄膜温度の上昇に伴い、高分子構造が結晶性から非晶性へと構造変化する。先の研究¹⁾で我々は、ポリエチレンの結晶構造に敏感な振動モード²⁾と共鳴中赤外プローブパルス³⁾が薄膜を透過する光強度を時間分解計測した。我々が計測に用いた 719 および 730cm⁻¹ に位置する構造敏感な振動モードにおいては、ポリエチレン分子の構造が結晶性から非晶性に変化すると透過率が増大し、その逆の過程が起こると透過率が減少(復元)することが知られている²⁾。従って、中赤外プローブパルス光の透過光強度の増大から、加熱溶

融に伴う結晶性→非晶性への構造変化が光学的に時間分解計測できた。しかし、ポリエチレンはほとんどの薬品に難溶であることからわかるように、質の良い膜を溶液から作成することが難しく、加熱熔融後の自然冷却に伴う非晶性→結晶性の再結晶化過程を定量的に評価することはできなかった。

今回の発表では、濃度の薄いポリエチレン溶液を成膜に用いることによって膜質を格段に改善し、再結晶化過程を再現性良く定量的に評価することができたことを報告した。実験に用いたポリエチレン膜の膜厚は約 2.5 μm であり、プローブパルスの透過率の変化から、室温に戻るまでの時間はおよそ 1ms であるという結果が得られた。同時に、透過率の時間変化から薄膜の瞬時温度も得ることができた⁴⁾。これらの成果は、高分子科学では分析の際の常套手段となっているフーリエ赤外分光法 (FTIR) や X 線回折法 (XRD) では決して得ることのできない、高分子における構造変化の時間分解その場計測を結晶性→非晶性→結晶性までの 1 サイクル全てに渡って実現できたという事を意味する。薄膜の構造制御には、特にこの後半の非晶性→結晶性の変化をいかに結晶度高く(あるいは低く)制御できるかが重要であり、その意味でも貴重な一步を踏み出せたと言える。また、本研究で開発した手法を顕微分光および二次元光検出器と組み合わせて用いれば、時間および空間分解して再結晶過程を観測することができ、高分子科学にも大きく寄与できる。

謝 辞

本国際会議への参加にあたり、公益財団法人天田財団より助成を賜りました。このような貴重な機会を与えて頂いたことに心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) E. Ageev, K. Mizobata, T. Nakajima, H. Zen, T. Kii, and H. Ohgaki, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 041904 (2015).
- 2) H. Hagemann, R.G. Snyder, A.J. Peacock, L. Mandelkern, *Macromolecules* **22**, 3600-3606 (1989).
- 3) H. Ohgaki, T. Kii, K. Masuda, H. Zen, S. Sakaki, T. Shiiyama, R. Kinjo, K. Yoshikawa, T. Yamazaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part I.* **47**, 8091-8094 (2008).
- 4) S.K. Maurya, T. Nakajima, K. Mizobata, H. Zen, T. Kii, and H. Ohgaki (投稿準備中).