

# 液晶フォトリフラクティブ材料

東京理科大学理学部 佐々木健夫

有機化合物のフォトリフラクティブ効果は 1990 年から報告がされ始め、これまでにアモルファス高分子、低分子ガラス状化合物、ネマチック液晶、強誘電性液晶、液晶 / 高分子コンポジット、高分子液晶、両親媒性化合物等のフォトリフラクティブ効果が検討されており、現在も活発に研究が進められている。本稿では、有機フォトリフラクティブ材料の研究の歴史から、最近の液晶系でのフォトリフラクティブ効果の研究動向までを解説する。特にフォトリフラクティブ効果の評価実験については論文に書かれない具体的な点にまで触れてみた。

キーワード：フォトリフラクティブ効果、液晶、高分子液晶、強誘電性液晶

## 1. はじめに

フォトリフラクティブ効果とは非線形光学効果の一つで、「物質が光を吸収して屈折率が変化する現象」のことである。屈折率の変化というと漠然とした印象を受けるが、これはホログラムなどの画像形成や光の伝播制御に直接応用することができる有用な現象である。光吸収によって屈折率が変化する現象としては、光化学反応、フォトクロミズム、光熱効果等が挙げられるが、光吸収によって物質内部に電界が発生し、この電界で電気光学効果が生じて屈折率が変化する現象のことを特にフォトリフラクティブ効果と呼ぶ。フォトリフラクティブ効果の大きな特徴は、干渉している光にしか反応しないということである。光化学反応や光熱効果などとは異なり、単純に吸収波長の光を当てるだけでは屈折率は変化しない。物質内部で光が干渉している場合だけに発生する現象である。そのため、キューブ状のフォトリフラクティブ物質中で干渉によって画像を形成させれば、干渉が生じた部分だけが屈折率変化を生じ、途中の光路では何も起こらないので、物質内部に明瞭な立体ホログラムをつくることができる。また、フォトリフラクティブ効果の特性を利用して様々な光デバイスを構築できるため、近

年注目を集めている。

フォトリフラクティブ効果は 1966 年に発見された<sup>1),2),6)</sup>。これはレーザーが初めて発振されてから僅か 6 年後のことである。当時はレーザーが入手し易くなり、物性研究に利用することができるようになった頃で、様々な無機結晶にレーザー光を照射してその光学的な性質を調べる実験が盛んに行われていた。ニオブ酸リチウム結晶の光学特性を調べる実験を行っていたグループが、結晶中にレーザーを透過させていると時間の経過とともに結晶からの光散乱が強くなっていく現象を見出した。この現象は光損傷、つまりレーザーによって結晶がダメージを受けたものとして最初は解釈されたが、光を切ってしまうと散乱は消失するということや再現性があることから、単なる損傷ではないことがわかった。その後ニオブ酸リチウム以外の結晶でもこの現象が見出された。そして、この現象が光によって結晶の屈折率が変化するために生じていることがつきとめられ、「フォトリフラクティブ効果」と呼ばれるようになった。1990 年代に入って有機系の結晶でもフォトリフラクティブ効果が確認され、1992 年になると有機高分子フィルムでもフォトリフラクティブ効果が得られることが示された<sup>6)</sup>。

## 2. フォトリフラクティブ効果のメカニズム

1966年以降の一連の研究から、フォトリフラクティブ効果は光起電力効果と電気光学効果という2つの性質を併せ持つ物質で見られることがわかった。光起電力性というのは光が当たると物質中に電界が発生することである。これは光導電性と電荷捕捉、つまり電気を流す性質と正負どちらか一方の電荷を引き止める性質を同時に持つものが示す。材料的には光導電性の物質に少量の電荷捕捉剤を混ぜればこの性質を示す様になる。そして、電気光学効果というのは物質に電界が印加されると屈折率が変化する現象のことである。ポッケルス効果やカー効果等の非線形光学現象が知られている。これら2つの性質を持つ物質中で吸収波長のレーザー光が干渉するとフォトリフラクティブ効果が発現する。有機系フォトリフラクティブ材料は、非線形光学クロモフォア(D- $\pi$ -A化合物)と光導電性化合物、電子捕捉剤から構成される。このような物質中でレーザー光が干渉すると、以下に記す一連の現象が起こる(図-1)。まず

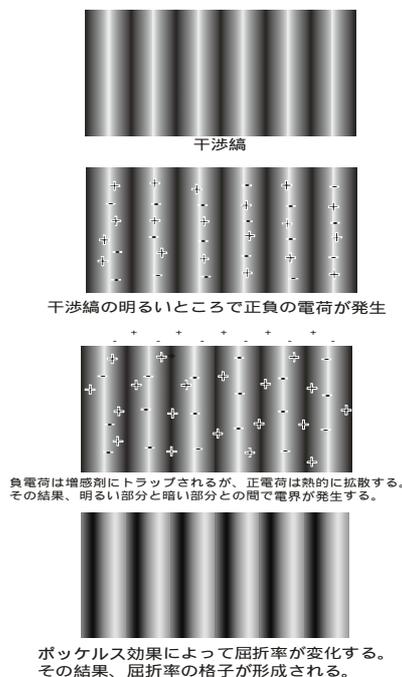


図-1 Schematic illustration of the mechanism of the photorefractive effect.

液晶(日本液晶学会誌) Vol.6, No.2, 168-180 (2002)  
 光が干渉して明るい部分と暗い部分ができる。明るい部分で光導電性化合物が光を吸収して正負の電荷が発生する。電子は捕捉剤に捕捉されて動けないが、正電荷(ホール)は熱的に全体に拡散する。すると、干渉縞の明るい部分はマイナスに、暗い部分はプラスに帯電することになる。その結果、明るい部分と暗い部分との間に電界(内部電界)が発生する。この電界によって非線形光学クロモフォアの電気光学効果(ポッケルス効果)が誘起され、屈折率が変化する。そして、図-1に示す様に屈折率の高低による格子縞(屈折率格子)が形成される。ここで、屈折率の変化は干渉縞の明るい部分と暗い部分の中間のところで生じることに注意していただきたい。このため、屈折率格子は干渉縞から $\pi/2$ (干渉縞の間隔の1/4)だけ位相(格子の位置)がずれている。この屈折率格子はレーザー光を回折することができる。屈折率格子によってレーザー光が回折される割合(%)のことを回折効率(diffraction efficiency, )と呼ぶ。光の干渉縞部分に干渉条件から位相が $\pi/2$ ずれた屈折率格子が形成されると、干渉していた2本のレーザー光の間でエネルギーの非対称的な移動

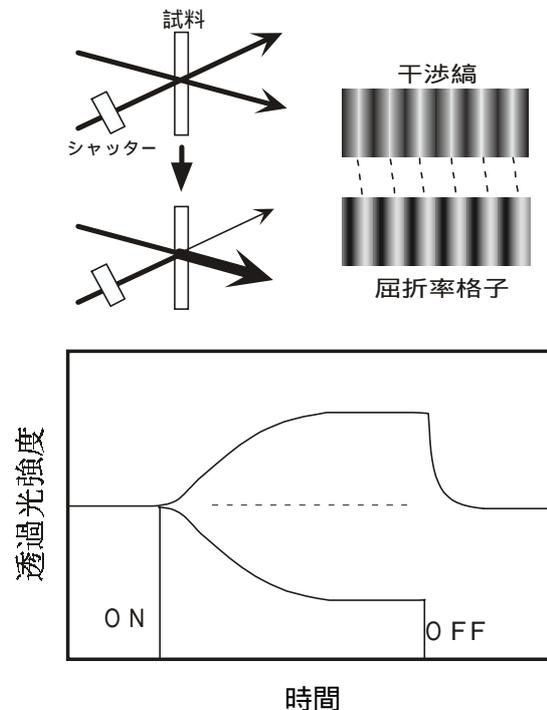


図-2 Two-beam coupling experiment.

が生じる。干渉縞を形成している2つのレーザー光のうち、片方のエネルギーがもう一方のレーザー光に移ってしまう。そのため、試料を透過したレーザー光の強度が変化することになる。図-2の様に、レーザー光の透過強度を測定した場合、片方のレーザー光の透過強度が屈折率格子の形成とともに小さくなり、もう一方のレーザー光の透過強度が対称的に大きくなっていく。この現象を、フォトリフラクティブ2光波結合あるいはAsymmetric Energy Exchangeという<sup>1,2)</sup>。図を見ると、透過光強度の変化は「対称的」であるが、エネルギーの移動は「非対称」であるので、この様に非対称的エネルギー交換と呼ばれる。試料が光化学反応や光熱効果を示しフォトリフラクティブ効果を示さない場合（一般のホログラム）は、干渉縞の明るい部分で屈折率が変化するため、形成された屈折率格子の位相は干渉縞と完全に一致する。その場合はレーザー光の透過強度は変化しない。したがって、ある試料中でレーザー光を干渉させた時に、それぞれの透過強度が対称的に変化すれば、その試料はフォトリフラクティブ効果を示すということが分かる。

分子運動が起こりにくい硬い材料でのフォトリフラクティブ効果では、この様に干渉縞部分で発生した内部電界によってポッケルス効果が生じるが、 $T_g$ の低い高分子や液晶性化合物のフォトリフラクティブ効果では、内部電界によって材料中の分子の配向に変化が起こる。ポッケルス効果を生じる化合物（非線形光学クロモフォア）は大きな双極子モーメントを有し、多くの場合細長い分子構造をしているため、内部電界によってクロモフォアの向きに変化が生じる。細長い共役系分子の配向状態に変化が生じれば、見掛けの屈折率は変化するため、非常に大きなフォトリフラクティブ効果が生じる（配向増幅効果：orientational enhancement<sup>6)</sup>）。この様なクロモフォアの配向変化によって生じるフォトリフラクティブ効果のことを、配向増幅型フォトリフラクティブ効果、あるいは再配向型フォトリフラクティブ効果と呼

### 3. フォトリフラクティブ効果の評価方法

フォトリフラクティブ効果の評価は、2光波結合実験と4光波混合実験によって行われる。装置図の例を図-3に示す。フォトリフラクティブ効果を誘起するには数mWの連続発振（CW）レーザーで充分である。633nmのHe-Neレーザーや700~1000nmの半導体レーザーが用いられることが多い。波長は試料の光吸収が大きいところでは光の損失が大きくなるので、吸光係数が十分に小さい（しかし吸収する）光導電性化合物/電子捕捉剤の電荷移動錯体の吸収帯の端であることが望ましい。

2光波結合法は、試料フィルム中で光を干渉させ、それぞれの透過光強度を測定する。もし透過光強度が対称的に変化すれば、その試料はフォトリフラクティブ効果を示すということがわかる。2光波結合実験でフォトリフラクティブ効果の大きさを議論する場合には、利得定数（gain

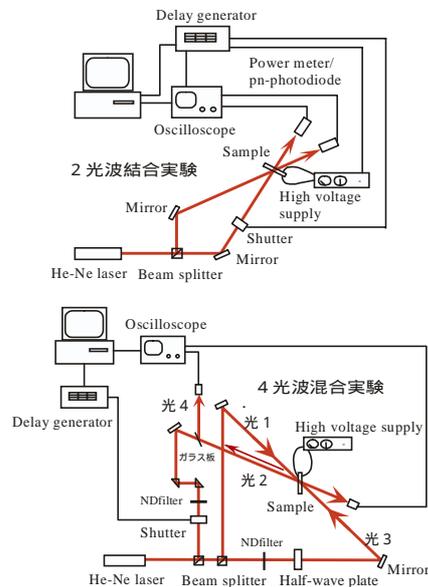


図-3 Schematic illustration of the experimental set-up for the two-beam coupling and the four-wave mixing.

coefficient)が用いられる。利得定数とは、2光波結合におけるレーザー光の増幅率を決めるものである。利得定数の計算には、屈折率格子による光の回折のモードを決めなければならない。フィルムの厚さと干渉縞の間隔によって Bragg 回折が起こる場合と Raman-Nath 回折が起こる場合とがある<sup>2)</sup>。Bragg 回折を示す屈折率格子は体積格子とも呼ばれるもので、格子間隔に較べてフィルムが十分に厚い場合に形成される。Bragg 回折では回折角はただ一つに決まる。フィルムが薄い場合には Raman-Nath 回折が起こる。Raman-Nath 回折の場合では多くの回折角が許され、高次の回折光が観察される(光が分散する)。光デバイスへの応用を考えた場合には光が分散しない Bragg 回折のほうが応用範囲が広い。Bragg 回折の条件と Raman-Nath 回折の条件とは無次元のパラメータ  $Q$  によって区別される<sup>2)</sup>。

$$Q = 2\pi\lambda L/n\Lambda^2$$

ここで  $\lambda$  はレーザーの波長、 $L$  は試料中の光路長、 $n$  は試料の屈折率、 $\Lambda$  は格子間隔である。格子間隔(干渉縞の間隔)  $\Lambda$  は

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n \sin(\theta/2)}$$

で与えられる<sup>6)</sup>。試料中でのレーザー光の交差角  $\theta$  は空気中でのビーム間の角度とは異なるので注意が必要である。理論上  $Q > 1$  の領域が Bragg 回折の条件となるが、 $10 > Q > 1$  の場合では Bragg 回折と Raman-Nath 回折の両方が起こる。そのため、厳密に Bragg 回折条件下で測定を行いたい場合には  $Q > 10$  となる様に測定系を設定しなければならない。Bragg 回折での 2 光波結合の利得定数は、

$$\Gamma = \frac{1}{L} \ln \left( \frac{gm}{1+m-g} \right)$$

$$g = \frac{I_{\text{signal, with pump}}}{I_{\text{signal, without pump}}}$$

によって与えられる<sup>1),2),6)</sup>。単位は  $\text{cm}^{-1}$  である。ここで  $g$  は光の結合比 (beam coupling ratio)、 $m$  は入

液晶(日本液晶学会誌) Vol.6, No.2, 168-180 (2002) 射光の強度比、 $I$  は試料フィルム透過後の増幅されるほうのレーザー光の強度である。から材料の吸収や反射、散乱による損失を差し引いた値が Net gain であり、実用的にはこの大きさが重要である。

回折効率は 4 光波混合法によって測定する。4 光波混合法は、2 本のレーザー光(書き込み光: 光 1, 光 2)によって試料フィルム中に屈折率格子を形成させ、そこへ 3 本目のレーザー光(プローブ光: 光 3)を入射する。そしてこのプローブ光が回折された光(回折光あるいは位相共役波: 光 4)の強度を測定し、屈折率格子によって回折された割合を調べる。光 4 は正確に光 2 の光路を逆向きに伝播する。2 本の書き込み光とプローブ光、回折光の 4 つの光線が関与する実験になるため、4 光波混合法と呼ばれる。また、試料によって光 2 の位相共役波が打ち返されるように見えるため、位相共役鏡実験とも呼ばれる<sup>5)</sup>。位相共役波とは、ある光と波長も波の位置も全く同じであるが、進行方向だけが異なる光のことである。4 光波混合実験で、光 4 は光 2 の位相共役波になる。位相共役波は光信号処理などの分野で非常に重要であり、フォトリフラクティブ効果を利用すればこの位相共役波を効率的に発生させることができる。4 光波混合法では、光の偏光方向に注意しなければならない。2 本の書き込み光の偏光方向は一致していなければならないが、プローブ光の偏光方向は書き込み光の偏光方向に直交していなければならない。全て同じ偏光方向の光を使用すると、プローブ光と書き込み光とが干渉して屈折率格子を形成し、書き込み光の一部も光 4 の方向へ回折されてしまう。以上のように、フォトリフラクティブ効果の一般的な評価は、2 光波結合実験によって非対称エネルギー移動の発生を確認した後 4 光波混合実験によって回折効率を測定する、という流れになる。

2 光波結合実験と 4 光波混合実験のいずれの場合でも、高分子フォトリフラクティブ材料では試料フィルムへの電界の印加が必要である(外部

電界) . 屈折率変化の要因となるポッケルス効果は、フィルムが分極していなければ発生しない。このため、フィルムに数十 V/ $\mu\text{m}$  の電界を印加するポーリング処理が必要である。多くの場合、試料を 100 $\mu\text{m}$  厚のテフロンスペーサーとともに 2 枚の ITO ガラス電極ではさんで加熱圧着し、これに数 kV の電圧を印加しながらフォトリフラクティブ効果の測定を行う。したがって、試料フィルムは完全な絶縁体でなければならない。僅かでも溶媒や気泡、埃が混入していれば試料は絶縁破壊を起こし、測定が不可能になる。溶液キャスト法によって試料フィルムを作製する場合は、クリーンベンチ中などの埃が無い環境で ITO ガラス電極上に溶液をメンブレンフィルターを通して滴下した後、数週間かけて完全に乾燥させなければならない。100 $\mu\text{m}$  厚のフィルムに数 kV/ $\mu\text{m}$  の電界を印加しながらの測定は、半年かけて合成し数週間かけて作製した試料フィルムが一瞬にしてゴミに変わることもある非情な実験である。筆者らは 1 つの化合物につき、10 ~ 20 枚の試料フィルムを作製して測定に臨んでいる。低分子液晶の場合は、大きな外部電界を必要としないので一般的な液晶評価セルに注入して測定が可能である。フィルムの分極構造が電界を印加しない状態で長期間保たれる材料も提案されているが、これらの材料を用いた場合でも、試料に電界を印加せずに測定を行うと回折効率は小さく、応答時間は長くなる。これは外部から電界を印加した場合には電荷分離状態の形成は効率化されるが、無電界下では電荷分離状態形成の効率が低く、時間がかかるためである。電荷分離効率を高くするため、レーザー光は試料フィルム法線に対して斜めから入射し、外部電界の干渉縞方向成分がゼロにならないようにする(図-5、図-11 参照)。試料に印加する電界の大きさに対する回折効率の依存性を調べると、屈折率格子がフォトリフラクティブ効果によって生じている場合には  $\sin^2$  型関数でフィッティングできるカーブを描く。この電界依存性は Kogelnik による理論によって記述される<sup>3)</sup>。2 光

液晶(日本液晶学会誌) Vol.6, No.2, 168-180 (2002) 波結合実験においてどちらの光が増幅されるかは、印加電界の向きによって決まる。電界の向きを反転させれば、増幅される光も交換する。T<sub>g</sub> の低いアゾベンゼン系化合物で He-Ne レーザーの直線偏光を用いて測定した場合には、E-Z 光異性化反応によるオプティカルポーリングによってクロモフォアの配向変化が生じ、異常な測定結果を与えることがある。

また、フォトリフラクティブ材料では応答時間も重要なパラメーターである。これは、材料中でレーザー光の干渉を開始してからどれ程の時間で屈折率格子が形成されたかという値である。4 光波混合法または 2 光波結合法で、書き込み光の光路にシャッターを設置し、書き込み光の入射開始からの回折光の立ち上がりを経時測定する。そして得られたデータを指数関数でフィッティングし、応答時間を求める。応答時間は外部電界の大きさに依存する。有機高分子のフォトリフラクティブ効果の応答時間は、10 ~ 50V/ $\mu\text{m}$  の外部電界のもとで数 ms ~ 100ms のものが多い。回折光の立ち上がりとしては、外部電界を印加しない状態であらかじめシャッターを開けて光を干渉させておき、そこへ電界印加を開始してからの応答時間もあるが、これは試料のポーリング過程と電荷分離過程の両方を含んでおり、フォトリフラクティブ材料の評価に用いられることはまれである。

#### 4 . 有機アモルファス高分子でのフォトリフラクティブ効果

1992 年以降になると、様々な高分子でこのフォトリフラクティブ効果の研究が行われる様になった<sup>6)~21)</sup>。高分子はファイバーやフィルム、ブロックなど形状を容易に加工でき、材料的なメリットが大きい。そのため、わずか数年の内に多くの研究が報告された。高分子フォトリフラクティブ材料の主なものを分類すると、光導電性の高分子に電気光学効果を示す化合物を混ぜたもの、電気

光学効果を示す高分子中に光導電性化合物を混ぜ込んだもの、両方の共重合体、という3種類になる。1990～1993年頃の報告では、高分子材料での回折効率は $10^{-5} \sim 10^{-3}\%$ くらいであった。1994年になると、Nature誌に“A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%”という刺激的なタイトルの報告が掲載された<sup>7)</sup>。これは、代表的な光導電性高分子ポリビニルカルバゾールにアゾベンゼン系のNLO色素を大量に混合したもので非常に大きなフォトリフラクティブ効果が得られるというものであった。ポリビニルカルバゾールが33%で、それに50%のアゾベンゼンのほかトータルで70%もの混ぜ物をするという、高分子材料と呼んで良い物なのかかわからない特殊な組成のものであった。この材料では確かに大きな回折効率が得られ、 $60\text{V}/\mu\text{m}$ の電圧印加で80%という回折効率を示す。これは $T_g$ の低い材料を用いることでクロモフォアの配向増幅効果を大きくした結果である。しかし組成が特殊であるために、安定性に問題があった。試料混合物を溶媒に溶解し、ガラス板上に滴下して乾燥させると、結晶が析出するために不透明なフィルムしかできない。フォトリフラクティブ効果を調べるためには、このフィルムを一旦200℃まで加熱して熔融状態にした後、冷たい金属板上に置くなどして急冷するという処理が必要である。このような処理を行うとフィルムは透明なガラス状態となり非常に大きなフォトリフラクティブ特性を示す。しかし熱力学的に不安定な状態であるため、しばらく放って置くと結晶が析出してきて、不透明なフィルムに戻ってしまう。この報告の後、いかにフォトリフラクティブ効果が大きく、高速に応答し、そして安定な化合物が得られるかという研究が活発に行われてきている<sup>8)～21)</sup>。特に実用化を目指した場合には、回折効率の値よりも応答時間の短縮が求められる。低い $T_g$ の高分子を用いてクロモフォアの配向増幅効果を利用すれば回折効率は大きくなる。しかし、配向増幅効果は分子の動きによるものであるから、応答は遅く

液晶(日本液晶学会誌) Vol.6, No.2, 168-180 (2002) になってしまう。そのため、 $T_g$ の高い剛直高分子や架橋高分子を用い、配向増幅効果が起こらない材料での検討も盛んに行われている<sup>20)</sup>。

## 5. 液晶性高分子のフォトリフラクティブ効果

### 5.1 液晶性高分子の等方相のフォトリフラクティブ効果

筆者らは、種々の液晶性高分子のフォトリフラクティブ特性についての検討を行っている<sup>22)～30)</sup>。液晶性高分子の液晶相は、一般に光を強く散乱するため、フォトリフラクティブ効果の検討は我々以前には全く行われていなかった。非線形光学クロモフォアをメソゲンとする液晶性高分子に、光導電性化合物と電子捕捉剤を混合した $T_g$ の低い材料(図-4)を用いて検討を行った。フォトリフラクティブ特性の測定は、2光波結合法と4光波混合法(いずれも633nm He-Neレーザー)によって行った。NBA6に光導電性化合物(DEH)を30wt%、電子捕捉剤(TNF)を1wt%混合し厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルム状測定用試料とした<sup>24)</sup>。この光導電性化合物DEHは非メソゲンであるので、30wt%もの量

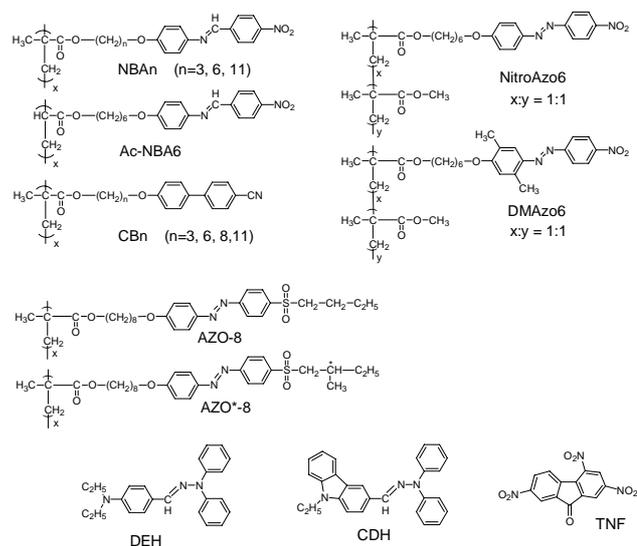


図 -4 Liquid crystalline polymers and photoconductive compounds.

を混合した試料は、室温以上で液晶相を形成しない。したがって、フォトリラクティブ効果の測定は等方相で行った。2光波結合法の測定結果の典型例を図-5 に示す。30V/ $\mu\text{m}$  の電圧の印加とともに2本のレーザー光の透過光強度は対称的に変化し、フォトリラクティブ効果が生じていることが判る。回折効率の印加電界に対する依存性を調べると、電界の印加にしたがって回折効率は大きくなり、37V/ $\mu\text{m}$  印加時で 65%という大きな値が得られた。スペーサー炭素数の異なる高分子液晶、NBA6 と NBA11 について光導電性化合物の混合量を変えて回折効率を測定した結果を図-6 示す。DEH の混合量を多くしていくと、それぞれ 20wt%、40wt% から急激に回折効率が大きくなった。これは、液晶 - 等方相の相転移に対応す

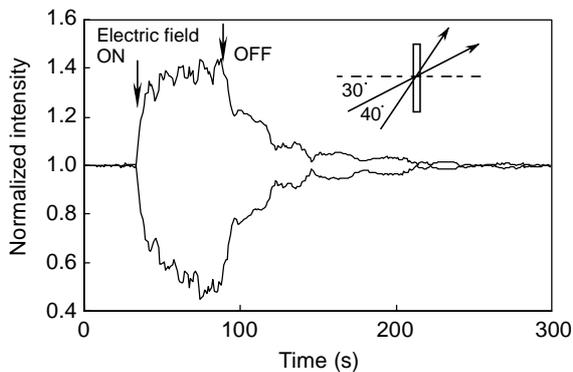


図-5 Typical example of asymmetric energy exchange in two-beam coupling experiment for NBA6 doped with 30 wt% DEH and 1 wt% TNF. An electric field of 30 V/ $\mu\text{m}$  was applied to the sample at  $t = 35$  s and cut off at  $t = 90$  s.

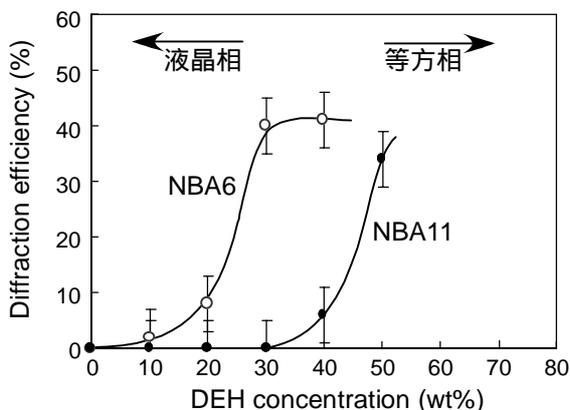


図-6 Dependence of diffraction efficiency of NBA6 and NBA11 on the concentration of DEH. NBA6;  $\circ$ , NBA11;  $\bullet$ . The concentration of TNF was maintained at 1 wt% and an electric field of 30 V/ $\mu\text{m}$  was applied to the sample.

液晶 (日本液晶学会誌) Vol.6, No.2, 168-180 (2002) する。NBA6 は 20wt% までは液晶相を形成するが、この濃度以上では等方相しかとらなくなる。NBA11 は 40wt% まで液晶相、これ以上で等方相となる。等方相が透明であるのに対して高分子液晶の液晶相は光を強く散乱し、液晶内部で明瞭な干渉縞が形成されないために大きな回折効率が得られない。そして等方相になると透明になるので、明瞭な干渉縞と屈折率格子が形成され、回折効率が大きくなる。

## 5.2 液晶性高分子の等方相でのフォトリラクティブ特性の増幅効果

液晶性高分子とアモルファス高分子で比較を行った<sup>24)</sup>。NBA6 と Ac-NBA6 の分子構造上の違いは主鎖部分だけである (図-4)。メタクリレートとアクリレートという違いだけであるが、NBA6 が液晶であるのに対して、Ac-NBA6 はアモルファス高分子である。アモルファス高分子は光を散乱する液晶相を形成しないので、このほうがむしろ大きなフォトリラクティブ効果を示すと予想される。しかし、実際に測定を行ってみると、アモルファス高分子では NBA6 の等方相で見られた様な大きなフォトリラクティブ効果は見られなかった。液晶性の NBA6 およびアモルファスの Ac-NBA6 と NBA3 とで、印加電界を変化させて詳しい測定を行ってみると、図-7 の様な結果が得られた。DEH 濃度はすべて 30wt% であるので、これらはすべて光学的に等方な状態での測定結果である。この様に、液晶性高分子のフォトリラクティブ特性は、等方相であるにもかかわらず、ほぼ同じ構造を有するアモルファス高分子よりも数倍大きくなるということが分かった。さらに、シアノビフェニル系高分子液晶でも同様の測定を行った。CB8 はスメクチック液晶、CB6 はネマチック相とスメクチック相を形成する。CB3 はネマチック相を形成するが、そのオーダーパラメーターは小さく、フィルムを作製した後しばらく熱処理しないと明瞭な複屈折を示さない。液晶相を形成する能力は、CB6 や CB8 に比べて小さいと言える。

液晶（日本液晶学会誌）Vol.6, No.2, 168-180 (2002)  
 ず同様の構造のアモルファス高分子よりも大きいということが明らかとなった。

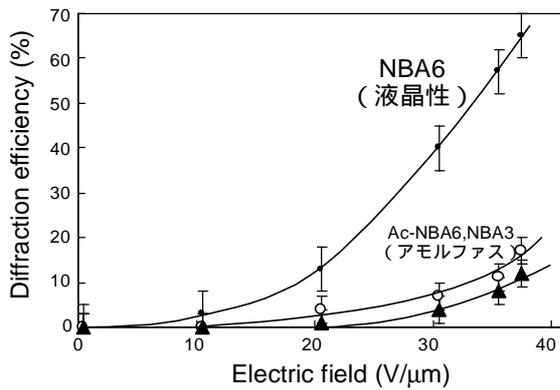


図-7 Dependence of diffraction efficiency on the applied electric field for NBA6 doped with 30 wt% DEH and 1 wt% TNF.  $\Delta$ , NBA6;  $\circ$ , Ac-NBA6,  $\bullet$ , NBA3.

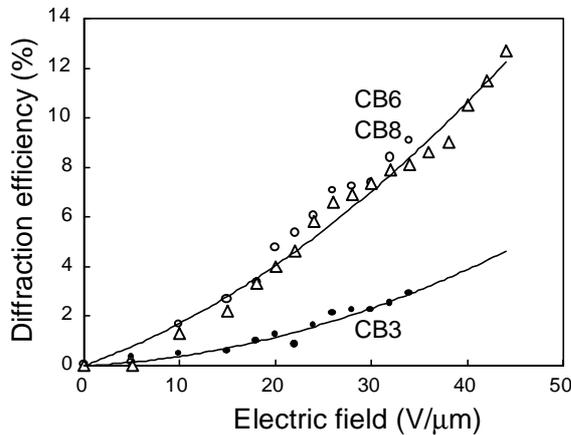


図-8 Dependence of diffraction efficiency on the applied electric field for CBn doped with 30 wt% DEH and 1 wt% TNF.  $\Delta$ , CB6;  $\circ$ , CB8,  $\bullet$ , CB3.

これらの高分子に DEH を混合して回折効率を測定した。試料はすべて等方相であるにもかかわらず、液晶性の高いCB6やCB8の回折効率は液晶性の低いCB3よりも大きくなるという結果が得られた(図-8)。液晶性の NitroAzo6 とアモルファスの DMAzo6 との比較でも NitroAzo6 の等方相の方が大きな回折効率を示した<sup>30)</sup>。

以上の結果から、液晶性高分子のフォトリフラクティブ効果は、液晶相よりも等方相のほうが大きくなるということと、液晶性高分子のフォトリフラクティブ効果は等方相であるにもかかわらず

### 5.3 液晶性高分子でのフォトリフラクティブ増幅のメカニズム

では、液晶性高分子の等方相でなぜフォトリフラクティブ特性が大きくなるのであろうか。液晶相は分子が配向しているため、導電性や電気光学効果などの性質は大きくなる。そして加熱して等方相にすると、分子の配向はばらばらになる。したがって、液晶性高分子のフォトリフラクティブ特性は温度の上昇によって試料が等方相になればアモルファス高分子と違いが無くなるはずである。NBA6 のフォトリフラクティブ効果を温度を変化させて測定を行うと、回折効率はある温度までは増大し、その後温度の上昇とともに小さくなった。サンプルからの微弱な光散乱の温度依存性を測定すると、回折効率が最大値をとる温度までは弱い散乱光が見られるが、回折効率が小さくなる温度領域では散乱も小さくなっていくことが分った。光散乱は等方相中に存在する微小なドメインによって生じていると考えられる。NBA6 の等方相でのフォトリフラクティブ効果の測定は、液晶相を過熱によって等方相にしているのではなく、液晶に非メソゲンの光導電性化合物を大量に混合することで等方相にしている。このような等方相では、微視的には光導電性化合物の分布は均一ではなく、非常に小さな液晶ドメインがところどころに形成されていると考えられる。この微小ドメイン構造によってメソゲンの再配向やポッケルス効果が大きくなり得る。NBA6 の液晶 - 等方相相転移温度以下の温度では、この微小な液晶ドメインが存在するためにフォトリフラクティブ効果が大きくなり、温度の上昇によって微小ドメインが消失するとフォトリフラクティブ効果も小さくなると考えられる。

### 5.4 フォトリフラクティブ効果のメモリー性

シアロビフェニル系側鎖型高分子液晶に CDH を 40% 混合した試料のフォトリフラクティブ効果を測定すると、屈折率格子のメモリー性が認められた<sup>28)</sup>。図-9 は CB6 および CB11 での 4 光波混合実験でのプローブ光の回折光強度の測定結果であるが、書き込み光を遮断した後も回折はゼロにはならず、ある程度の残存が見られる。この残存強度は、温度、CDH の量、印加電界強度等によって影響されるが、この場合では数時間ほどの寿命であった。このメモリー性は高分子主鎖とメソゲンを繋ぐスペーサー炭素数によって影響され、スペーサー炭素数が 11 以上のものでしかメモリー性は認められなかった。メモリー効果のメカニズムの詳細はまだ明らかではないが、スペーサーが長くメソゲンが内部電界に対して応答し易いことが必要ではないかと考えられる。T<sub>g</sub> の低い高分子の分極構造は、クロモフォアの電界配向に起因しているため、外部電界が無くなれば熱運動によって消失する。CB12 での屈折率格子のメモリーは内部電界によって生じた周期的な CB メソゲンの配向が高分子の粘性によって保持されるために生じていると考えられる。無機結晶のフォトリフラクティブ効果の研究においても、結晶格子が柔らかいものの場合では、内部電界によって結晶格子に歪みが生じ、記録材料として応用可能とな

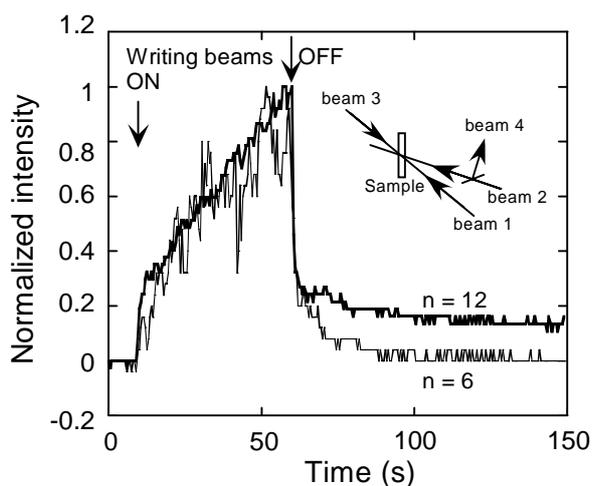


図-9 Diffraction signals of CB12 and CB6 mixed with 40% of CDH and 1 wt% of TNF measured at 30 .

液晶（日本液晶学会誌）Vol.6, No.2, 168-180 (2002) することは報告されていた<sup>4)</sup>。しかし、内部電界による分子の状態変化が顕著である有機高分子のフォトリフラクティブ効果のメモリー性についての報告は現在までのところほとんど見られない。フォトリフラクティブ効果のメモリー性は応用上重要であり、今後の展開が期待される。

### 5.5 不斉部位を有する高分子液晶のフォトリフラクティブ効果

不斉部位を有する液晶は、コレステリック相や Sc\* などの螺旋構造を持つ分子集合構造を形成し、条件によっては非対称な相構造を形成することがある。AZO\*-8 は（図-4）液晶ガラス状態でポリング処理を施さなくても、弱いながらも第二高調波発生（SHG）を示す<sup>29)</sup>。SHG は対称性を欠く分子集合体あるいは分極した高分子で見られない現象である。したがって、AZO\*-8 のフィルムは自発的に対称性の低い構造（ポッケルス効果を示す構造）を形成していると考えられる。等方相でのフォトリフラクティブ効果の増幅はマイクロドメインによってもたらされていると考えられるため、不斉部位を有する液晶を用いた場合には、フォトリフラクティブ特性にも何らかの影響があると期待される。そこでフォトリフラクティブ特性における不斉部位の有無の影響を検討した<sup>30)</sup>。ネマチック相を形成する AZO-8（図-12）と、AZO\*-8 とでフォトリフラクティブ特性の比較を行った。すると不斉炭素を有する AZO\*-8 では外部電界を印加しない状態でも不安定な 2 光波結合が生じるなど、特異的な現象が見られた。しかし、AZO\*-8 の場合では、不斉炭素による非対称構造形成の効果よりも、むしろ不斉炭素によるポリマー中の自由体積増大に伴うアゾベンゼン部位の E-Z 光異性化反応の影響の方が大きく、不斉構造に起因する効果は明らかにはなっていない。

## 6 . 低分子ネマチック液晶および低分子ネ

## マチック液晶 / 高分子コンポジット

T<sub>g</sub> の低いアモルファス高分子でのフォトリフラクティブ効果は NLO クロモフォアの配向が内部電界によって変化することで増幅され, 大きな利得定数が得られる. ポッケルス効果よりもむしろこのクロモフォアの再配向を積極的に利用する再配向型フォトリフラクティブ効果 (orientational photorefractive effect) が 1994 年に Khoo らによって提案された<sup>31)</sup>. これは, シアノビフェニル系低分子ネマチック液晶中にフラーレンをドーブしたものをを用いている. ホメオトロピック配向させたネマチック液晶相中でレーザー光の干渉によって内部電界を発生させ, この電界でメソゲンの配向変化を誘起するものである. この系では 1 V/μm 程度の小さな電界印加で大きな回折効率が得られる. ただし, 解像度はあまり高くすることができないため, 低分子液晶でのフォ

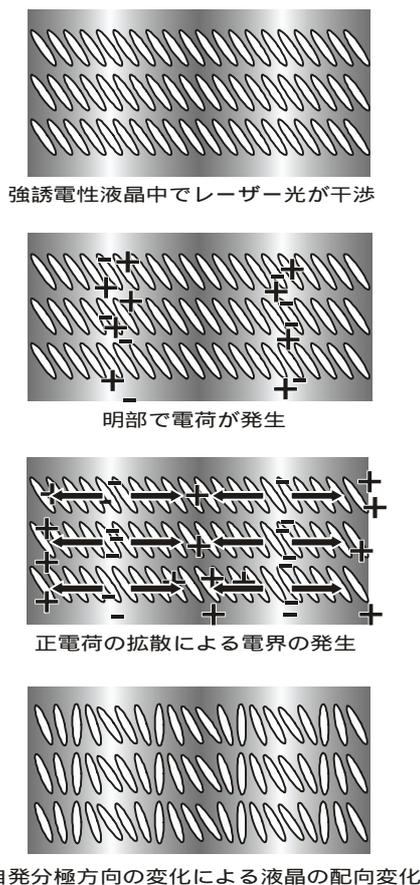


図-10 Schematic illustration of the mechanism of the photorefractive effect in FLCs.

液晶 (日本液晶学会誌) Vol.6, No.2, 168-180 (2002) トリフラクティブ効果では, Raman-Nath 領域での回折が主である<sup>31)~37)</sup>.

低分子ネマチック液晶と高分子のコンポジット材料でのフォトリフラクティブ効果は 1997 年に小野・川月および Golemme・Peyghambarian らによって独立に報告された<sup>38)~40)</sup>. 小野らは相分離系と相溶系の両方について検討を行い, Bragg 領域での屈折率格子形成に成功している<sup>41)~50)</sup>. 特に相溶系では 0.2V/μm の印加電界で 200cm<sup>-1</sup> から 600cm<sup>-1</sup> という非常に大きな利得を示すものを見出している.

## 7. 強誘電性液晶のフォトリフラクティブ効果

### 7.1 強誘電性液晶の自発分極ベクトル転向型フォトリフラクティブ効果

筆者らは, 1998 年頃から強誘電性液晶でのフォトリフラクティブ効果について報告を行っている<sup>51)~57)</sup>. 光導電性化合物と電荷発生剤をドーブした強誘電性液晶中で, 光の干渉によって内部電界を発生させ, それによって強誘電性液晶の分極変化を誘起するものである (図-10). ネマチック液晶などの再配向型フォトリフラクティブ効果が内部電界に分子の双極子モーメントが応答して生じているのに対して, 強誘電性液晶のフォトリフラクティブ効果は自発分極というバルクの分極が内部電界に応答することになる. 強誘電性液晶の自発分極の電界応答は非常に高速であるので, フォトリフラクティブ効果の応答の高速化が期待できる. 自発分極や粘性の異なる数種の強誘電性液晶 (チッソ株式会社 CS シリーズ) に光導電性化合物 CDH と電荷捕捉剤 TNF をドーブした試料の Bragg 回折条件下での 2 光波結合利得定数を測定した (488nm Ar<sup>+</sup>レーザー)<sup>54),56)</sup>. 強誘電性化合物に, 光導電性化合物 CDH を 1wt%, 電荷発生剤 TNF を 0.1wt% ドーブし, セル厚 10μm の ITO 電極付きガラスセル (E.H.C 株式会社製) に注入したものを測定用サンプルとした. 通常, 強誘電性液晶を表面安定化状態にするには 2~5μm 程度

の薄いセルが必要であるが、この試料では 10 $\mu\text{m}$ のセル中でも良好に表面安定化状態を形成した。測試料を Sc\*相を示す温度に保ち、0.1V/ $\mu\text{m}$ の電界を印加して測定を行った。強誘電性液晶 CS1011を用いた場合の 2 光波結合シグナルの典型例を

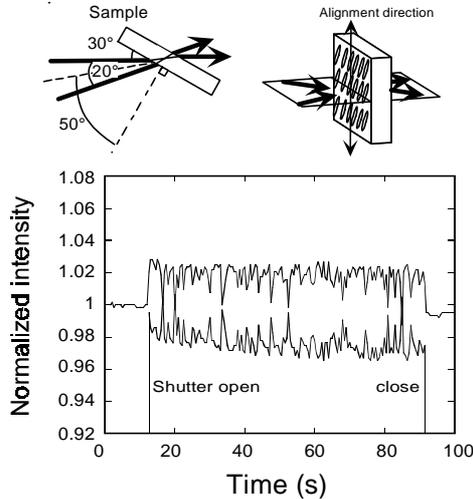


図 -11 Typical example of asymmetric energy exchange observed in CS1011 mixed with 2 wt% CDH and 0.1 wt% TNF.

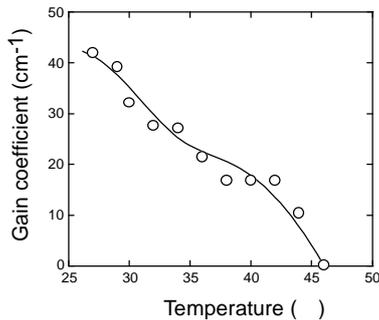


図 -12 Temperature dependence of two-beam coupling gain coefficient of CS1011 mixed with 2 wt% CDH and 0.1 wt% TNF. An electric field of 0.1 V/ $\mu\text{m}$  was applied to the sample.

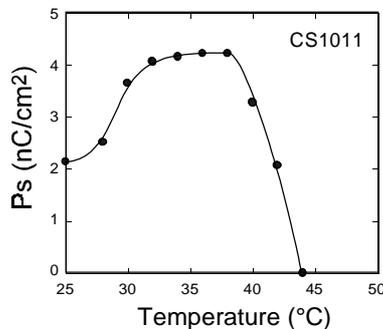


図 -13 Temperature dependence of spontaneous polarization of CS1011 mixed with 2 wt% CDH and 0.1 wt% TNF measured by triangular voltage method (100 Hz, 10 Vp-p) in a 10- $\mu\text{m}$ -gap-cell.

図-11 に示す. ノイズにまで対称的な応答が見られ、2 光波結合が生じていることが分かる. 2 光波結合利得定数の温度依存性を測定した結果を図-12に示す. 46 以上の温度では2 光波結合は見られなかった. この試料の自発分極の温度依存性を三角波法で測定した結果を図-13 に示す. 自発分極が消失する温度とフォトリフラクティブ効果が見られなくなる温度とが一致していることがわかる. つまり, 強誘電性を示す Sc\*相の温度領域のみでフォトリフラクティブ効果が発現している. 自発分極値や相転移温度の異なる数種類の強誘電性液晶で同様の測定を行ってみると, いずれの液晶でもフォトリフラクティブ効果は試料が強誘電性を示す温度範囲でのみ見られた(図-14). このことから, 強誘電性液晶でのフォトリフラクティブ効果は個々の分子の双極子モーメントではなく, バルクの自発分極が内部電界にตอบสนองして生じていることがわかる. 利得定数の電圧依存性は図-15 の様になる. それぞれのサンプルを Sc\*相を示す温度に保ち, 0~8.0V/ $\mu\text{m}$  範囲で電圧を印加して測定を行った. いずれの強誘電性液

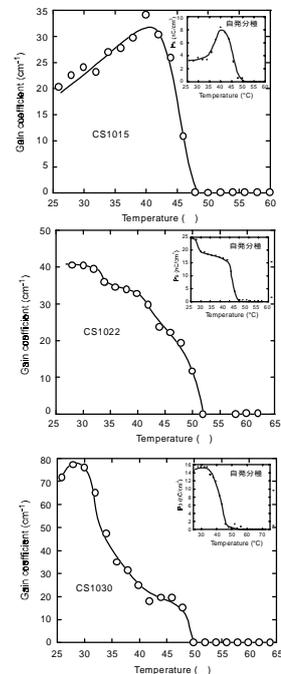


図-14 Temperature dependencies of the two-beam coupling gain coefficients of FLCs mixed with 2 wt% CDH and 0.1 wt% TNF. An electric field of 0.1 V/ $\mu\text{m}$  was applied to the sample. Inset shows temperature dependence of spontaneous polarization of the mixture in a 10- $\mu\text{m}$ -gap-cell.

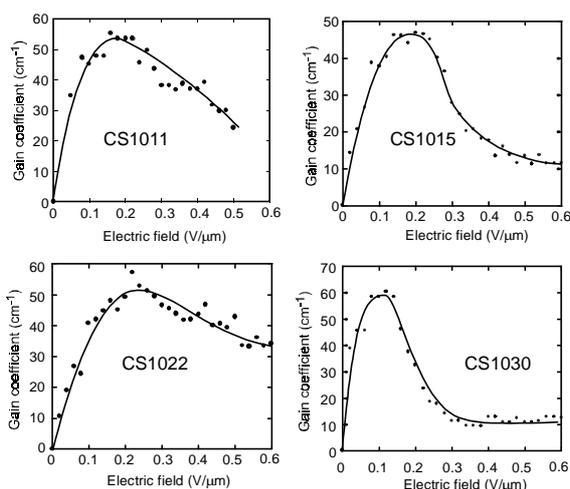


図 -15 Electric field dependencies of the two-beam coupling gain coefficients of FLCs mixed with 2 wt% CDH and 0.1 wt% TNF in a 10- $\mu$ m-gap-cell measured at 30 °C.

晶の場合も、0.2V/ $\mu$ m 位までは電圧の上昇とともに利得定数は増大し、その後減少するという結果が得られた。これは、0.2V/ $\mu$ m までは電界が大きくなるにしたがって電荷分離が効率的に生じる様になるためであると解釈される。さらに印加電界を大きくしていくと、内部電界による配向変化が生じ難くなると共に、欠陥の増大や乱流による光散乱によって屈折率格子が明瞭に形成されなくなるためである。応答時間の測定を行うと数 ms ~ 数十 ms の応答が得られ、ネマチック液晶に比べて速い応答が得られることがわかった。強誘電性液晶に数十 V/ $\mu$ m の高い電圧を印加した場合のフォトリフラクティブ特性については Wasielewski らが報告している<sup>53)</sup>。強誘電性液晶のフォトリフラクティブ効果では、液晶と光導電性化合物との相溶性が問題となる。相溶性が低い場合、液晶の配向が乱され、配向欠陥が多くなる。すると、光散乱が大きくなってしまいうため、明瞭な屈折率格子が形成されなくなってしまう。

## 7.2 強誘電性液晶 / 光導電性高分子混合物でのフォトリフラクティブ効果

強誘電性液晶を用いれば、内部電界に対する応答速度を高めることができる。従って、内部電界の発生効率を上げればさらに高速な応答を達成

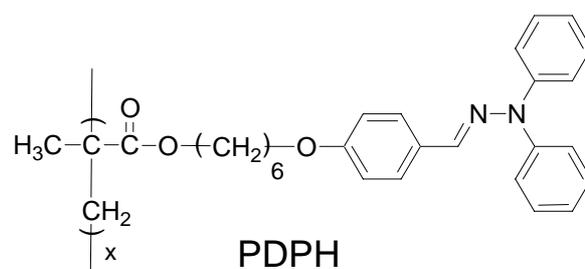


図-16 Structure of the photoconductive polymer PDPH.

することができると考えられる。液晶中に低分子の光導電性化合物を混合するよりも、高分子鎖に光導電性色素が密に結合したものをを用いれば、電荷分離の過程が高効率化する可能性がある。そこで、光導電性の側鎖型高分子 PDPH を用いた検討を行った（図-16）<sup>57)</sup>。PDPH はスペーサー炭素鎖を介して光導電性色素が高分子主鎖に結合しているため、ポリビニルカルバゾールよりも液晶との相溶性が高いと考えられる。PDPH は強誘電性液晶 CS1011 に 2wt% まで混合することができる。PDPH の混合量を増やしていくにつれて液晶相は乱され、光散乱も大きくなる。液晶の配向状態や光散乱を較べると、0.5wt% のものと 2wt% のものでは大きな差がある。しかし、フォトリフラクティブ効果は、PDPH の混合量が多いほど利得定数は大きくなった。液晶相に欠陥が少なく、光散乱が小さいほど屈折率格子は明瞭に形成されるはずであるが、配向状態が乱れていても PDPH の混合量が多いほうが利得定数は大きい。これは、干渉縞が明瞭になるという効果よりも、内部電界が大きくなることの方が屈折率格子の形成に有利であることを示している。現在、様々な光導電性高分子と強誘電性液晶との混合物でフォトリフラクティブ効果の検討を行っている。

## 8 . 何に使えるか

フォトリフラクティブ効果に関して最もよく問合せがあるのは、「何に使えるか」という点である。現時点では、有機フォトリフラクティブ材料が利用されている市販製品は存在しない。材料

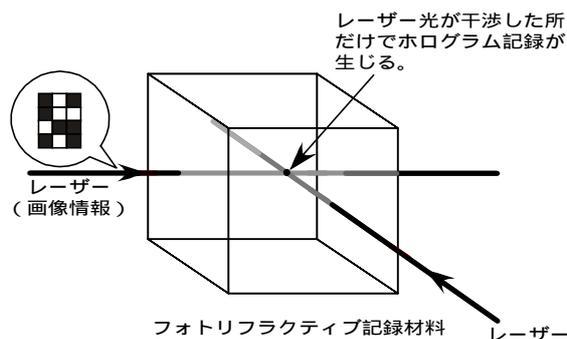


図-17 Photorefractive hologram 3-D memory.

を作る側からすれば、具体的なアプリケーションがはっきりしていればそれに対応する材料をつくる場所であるが、アプリケーションを作る側からすれば「良い材料があれば考えましょう」というところであろう。フォトリフラクティブ効果には、干渉光にしか応答しないことや弱い連続発振レーザーで充分であることなど、光化学反応や他の非線形光学効果には無い優れた特徴がある。応答が遅いことがネックとなっているが、この点が克服されれば具体的なアプリケーションへの用途が一挙に生まれるであろう。これまでに提案されている応用技術には、記録、動的ホログラム（位相共役波発生）ファイバーからの情報取り出し、光演算などがある<sup>1),2),5)</sup>。フォトリフラクティブ効果は光が干渉しない限り反応しないので、キューブ状のフォトリフラクティブ記録媒体に2本のレーザーで書き込みを行えば、レーザーが交差した点だけで記録が起こる（図-17）。これは材料への大容量の情報記録に応用できる。また、レーザー光の交差点にはホログラムが形成されるため、画像情報をこの点に書き込むことができる。したがって、フォトリフラクティブ材料でキューブ状の記録媒体を作れば、立体中の各点に「ある」「ない」という情報を書き込み、さらに「ある」点にはホログラム情報を載せることができるため、記録情報量は飛躍的に大きくすることができる（かもしれない）。この目的のためには屈折率格子が高速に形成され、しかも光を切った後も屈折率格子が長期間安定に固定化される材料の

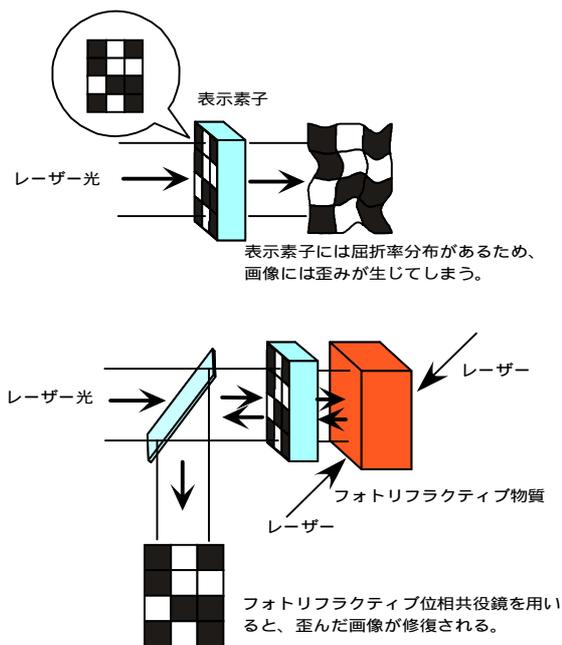


図-18 Photorefractive phase conjugate mirror.

開発が必要である。また、屈折率格子が全く固定化されない材料でも、高速に反応するのであれば位相共役鏡として高い価値を持つ<sup>4)</sup>。位相共役鏡は光で2次元情報を送る場合の画像歪みを除去するために有用である（図-18）。光に2次元情報（画像）を乗せようとする場合、画像表示素子に光を透過させる。この時に表示素子の屈折率分布によって画像に必ず歪みが生じてしまう。位相共役鏡によって信号光の位相共役波を発生させ、表示素子を逆向きに伝播させれば光信号から歪みを完全に取り除くことができる。また、フォトリフラクティブ効果では、光が干渉する場合にだけ変化が生じるので光演算回路を形成することもできる。

## 9. おわりに

以上、有機フォトリフラクティブ材料研究の流れから液晶フォトリフラクティブ材料の研究動向までを解説してきた。フォトリフラクティブ効果の評価実験の詳細についても出来る限り記してみた。有機フォトリフラクティブ材料の研究は始まってからまだ10年しか経っておらず、液晶材料のフォトリフラクティブ効果などはまだ検

討が始まったばかりである。有機フォトリフラクティブ材料を使ったアプリケーションの検討はまさにこれから始まっていくところであり、次の10年間での発展が楽しみである。

## 参考文献

### 教科書

- 1) L. Solymar, J.D. Webb : A. Grunnet-Jepsen, *The Physics and Applications of Photorefractive Materials*; (1996), Oxford: New York
- 2) P. Yeh : *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*, (1993), John Wiley: New York

### 一般

- 3) H. Kogelnik : *Bell. Syst. Tech. J.*, **48**, 2909 (1969)
  - 4) J. Finberg, 久間和生 訳 : *パリティ別冊シリーズ No.8 光科学*, 86 (1991)
  - 5) 宮沢信太郎 : *光学結晶*, (1995), 培風館
- ### アモルファス高分子関連
- 6) W. E. Moerner, S. M. Silence : *Chem. Rev.*, **94**, 127 (1994)
  - 7) K. Meerholz, B.L. Volodin, B. Kippelen, N. Peyghambarian : *Nature*, **371**, 497 (1994)
  - 8) B.L.Volodin, B.Kippelen, K.Meerholz, B. Javidi, N. Peyghambarian : *Nature*, **383**, 58 (1996)
  - 9) W.-K. Chan, Y. Chen, Z. Peng, L. Yu : *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11735 (1993)
  - 10) Z. Peng, Z. Bao, L. Yu : *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6003 (1994)
  - 11) Y. Zhang, L. Wang, T. Wada, H. Sasabe : *Macromolecules*, **29**, 1569 (1996)
  - 12) Y. Zhang, T.Wada, L. Wang, H. Sasabe : *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1785 (1997)
  - 13) Z. Peng, A.R. Gharavi, L. Yu : *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4622 (1997)
  - 14) Y. Cui, B. Swedek, N. Cheng, K.-S. Kim, P.N. Prasad : *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3530 (1997)
  - 15) A. Grunnet-Jepsen, C.L. Thompson, W.E. Moerner : *Science*, **277**, 549 (1997)

液晶 (日本液晶学会誌) Vol.6, No.2, 168-180 (2002)

- 16) B. Kippelen, S.R. Marder, E. Hendrickx, J.L. Maldonado, G. Guillemet, B.L. Volodin, D.D. Steele, Y. Enami, Sandalphon; Y.J. Yao, J.F. Wang, H. Röckel, L. Erskine, N. Peyghambarian : *Science*, **279**, 54 (1998)
  - 17) K. Meerholz, Y.D. Nardin, R. Bittner, R. Wortmann, F. Würthner : *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 4 (1998)
  - 18) E. Hendrickx, J.F. Wang, J.L. Maldonado, B.L. Volodin, E.A. Mash, A. Persoons, B. Kippelen, N. Peyghambarian : *Macromolecules*, **31**, 734 (1998)
  - 19) D.V. Steenwinckel, C. Engels, E. Gubbelmans, E. Hendrickx, C. Samyn, A. Persoons : *Macromolecules*, **33**, 4074 (2000)
  - 20) E. Hattermer, R. Zentel, E. Mecher, K. Meerholtz : *Macromolecules*, **33**, 1972 (2000)
  - 21) L. Yu : *J. Poly. Sci. A*, **39**, 2557 (2001)
- ### 液晶性高分子関連
- 22) T. Sasaki, S. Hamada, Y. Ishikawa, and T. Yoshimi : *Chem. Lett.*, 1183 (1997)
  - 23) T. Sasaki, T. Yoshimi, M. Saga, and Y. Ishikawa : *Chem. Lett.*, 1153 (1997)
  - 24) T. Sasaki, M. Goto, Y. Ishikawa, T. Yoshimi : *J. Phys. Chem.B*, **103**, 1925 (1999)
  - 25) 佐々木健夫, 吉見剛司 : *高分子加工*, **48**, 25 (1999)
  - 26) T. Sasaki : *Proc. SPIE*, **14**, 3799 (1999)
  - 27) T. Sasaki, K. Tachibana, K. Ohno, T. Shimada, M. Kudo, A. Katsuragi, T. Furuta : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **368**, 345 (2001)
  - 28) T. Sasaki, T. Shimada, K. Tachibana : *Chem. Lett.*, in press
  - 29) T. Sasaki, Y. Ishikawa, T. Yoshimi, R. Kai, H. Kato and M. Matsuda : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **309**, 157 (1998)
  - 30) T. Sasaki, R. Kai, A. Sato, Y. Ishikawa, T. Yoshimi : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press

### 低分子ネマチック液晶関連

- 31) I.C.Khoo, H. Li, Liang : *Opt. Lett.*, **19**, 1723 (1994)
- 32) E.V. Rudenko, A.V. Sukhov : *JETP*, **78**, 875 (1994)
- 33) G.P. Wiederrecht, B.A. Yoon, M.R. Wasielewski : *Science*, **270**, 1794 (1995)
- 34) G.P.Wiederrecht, B.A. Yoon, W.A. Svec, M.R. Wasielewski : *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3358 (1997)
- 35) G.P. Wiederrecht, M.R. Waiselewski : *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3231 (1998)
- 36) A. Golemme, B.L. Volodin, B. Kippelen, N. Peyghambarian : *Opt. Lett.*, **22**, 1226 (1997)
- 37) I.-C. Khoo : *Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena*, (1995), Wiley: New York
- 低分子液晶 / 高分子コンポジット関連
- 38) 小野浩司, 川付喜弘 : *日本液晶学会誌*, **4**, 143 (2000)
- 39) H. Ono, N. Kawatsuki : *Opt. Lett.*, **22**, 1144 (1997)
- 40) A. Golemme, B.L. Bolodin, B. Kippelen, N. Peyghambarian : *Opt. Lett.*, **22**, 1226 (1997)
- 41) H. Ono, N. Kawatsuki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6444 (1997)
- 42) H. Ono, I. Sato, N. Kawatsuki : *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1942 (1998)
- 43) H. Ono, N. Kawatsuki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 737 (1999)
- 44) H. Ono, A. Hanazawa, T. Kawamura, H. Norisada, N. Kawatsuki : *J. Appl. Phys.*, **86**, 1785 (1999)
- 45) H. Ono, N. Kawatsuki : *J. Appl. Phys.*, **85**, 2482 (1999)
- 46) H. Ono, T. Kawamura, N. Kawatsuki, H. Norisada, T. Yamamoto : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L1258 (1999)
- 47) H. Ono, N. Kawatsuki : *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.*, **8**, 329 (1999)
- 48) H. Ono, T. Kawamura, N.M. Frias, K. Kitamura, N. Kawatsuki, H. Norisada, T. Yamamoto : *J. Appl. Phys.*, **88**, 3853 (2000)
- 49) H. Ono, T. Kawamura, N.M. Frias, K. Kitamura, N. Kawatsuki, H. Norisada : *Adv. Mater.*, **12**, 143 (2000)
- 50) H. Ono, K. Kitamura, N. Kawatsuki, H. Norisada : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 1328 (2001)
- 強誘電性液晶関連
- 51) 佐々木健夫, 木野祐次, 水崎直子, 吉見剛司, 石川雄一 : *1998 年日本液晶学会討論会講演予稿集*, 232 (1998).
- 52) 佐々木健夫 : *高分子加工*, **49**, 214 (2000)
- 53) G. P. Wiederrecht, B. A. Yoon, M. R. Wasielewski : *Adv. Mater.*, **12**, 1533 (2000)
- 54) T. Sasaki, Y. Kino, M. Shibata, N. Mizusaki, A. Katsuragi, Y. Ishikawa, T. Yoshimi : *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 4112 (2001)
- 55) 佐々木健夫 : *マテリアルインテグレーション*, **15**, 1 (2002)
- 56) T. Sasaki, A. Katsuragi, K. Ohno : *J. Phys. Chem. B*, in press
- 57) T. Sasaki, K. Ohno : *Macromolecules*, in press