

1P068

パラニトロアニリン／ポリシアノフェニレンスルフィド複合系における 二次非線形光学活性の調査

(静岡大学・工学部) ○森本真史、石田雄基、間瀬暢之、田坂茂、杉田篤史

序

高分子非線形光学材料は波長変換素子、電気光学素子等への応用のため活発に研究されてきた。通常、高分子系の非線形光学材料は、マトリクスとなる非晶性高分子に超分極率の大きな色素分子をドーブしたり、グラフトしたものが用いられる。これらの材料はそのままでは反転対称性を欠いた構造をもたず、高い外部電場を用いたポーリングと呼ばれるプロセスを必要とする。しかし、絶縁破壊などの問題により、電場を印加することが困難である。我々は以前の研究によりポリシアノフェニレンスルフィド (PCPS、Fig.1) の電気的性質に調査してきた。この高分子は非晶性を示しながら強誘電的ヒステリシス現象を示すことを確認した。また、異なった表面エネルギーを持つ電極間に挟むと焦電性を生じることが確認された。つまり、この無電界ポーリング法を用いることにより、絶縁破壊を起こさず、分極処理をすることができる。また、この PCPS は非晶状態により透明性を示し、また、反転対称性を欠いた分極特性を持つことが特徴であるため、非線形光学材料として有望である。しかし、PCPS は超分極率が小さく、大きな二次非線形光学効果を得ることが難しい。この問題を解決するために、PCPS に超分極率の大きな色素をドーブすることは有効であると考えられる。本研究では超分極率 $\beta \sim 30 \times 10^{-30} \text{esu}$ のパラニトロアニリン (pNA、Fig.2) を PCPS にドーブした物質系の非線形光学効果について調査した。

実験

本研究では、第二高調波発生 (SHG) について測定することにより試料の二次非線形光学活性について調査した。試料は PCPS マトリクス薄膜試料を作成した。PCPS 薄膜試料はジメチルホルムアミド (DMF) に適当な重量比と pNA を溶解し、ガラス基板上にスピコートすることにより作成した。ガラス基板の上にはあらかじめ金薄膜をコートしてある。分極処理は試料をガラス転移温度より 30°C ほど高温の 100°C にて 30 分アニーリングすることによって行った。本研究で使用した PCPS、pNA は下記の Fig.1、Fig.2 にそれぞれ示した。SHG を発生させるための光源はフェムト秒パルスレーザー (パルス幅 50 fs、パルスエネルギー 0.5 mJ、波長 800 nm、周波数 1 kHz) より発生する光パルスを使用した。SHG 光の偏光に対する依存性はグラントムソンプリズムを用いて調査した。SHG 光の強度は色ガラスフィルターにより基本波成分を除去した後、光電子増倍管により測定した。

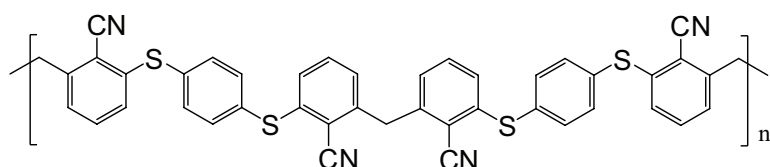


Fig.1 PCPS

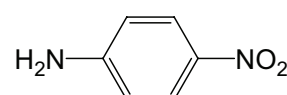


Fig.2 パラニトロアニリン (pNA)

結果と考察

Fig.3 は PCPS に対する pNA の重量比が 30wt%、60wt% の薄膜試料より発生する SHG 強度を励起光の入射角度に対する依存性としてプロットしたものである。試料に対して垂直に励起光が入射されたときを 0° としている。pNA の重量比が 30wt% の薄膜試料は入射角度 30° にピークを持ち、位相整合条件の満たされた場合のみに第二高調波光が発生するのに対し、pNA の重量比が 60wt% の薄膜試料は、入射角にあまり依存せず SH 光が発生することが分かる。

次に Fig.4 は第二高調波光強度の偏光角度依存性を示す。ここで偏光は入射光の偏光に対する角度として定義する。色素含有率 30% の試料は 45° 及び 135° にピークが、60% の試料には 90° にピークをもつ。このことは前者が type II の位相整合条件と後者は type I の位相整合条件を満たすことを意味するものである。

これらの結果は pNA / PCPS 混合系がその混合比によって異なった極性構造を形成することを示すものである。薄膜試料を偏光顕微鏡によりその複屈折性について観測した。pNA 含有量 30wt% の試料は複屈折性が見られず、pNA 含有前と同様に非晶性を維持していることが確認された。これに対して、pNA 含有量 60wt% の試料からは部分的に複屈折性が観測された。このことから、pNA 含有量の低い試料の SH 波はアモルファス状態に由来する双極子ガラスからのものと考えられる。pNA は PCPS 中に均一に分散し、pNA の双極子は PCPS のお分極の方位に沿って配向したのであろう。これに対して、pNA 含有量の高い試料からの SH 波は pNA の微結晶に由来するものと考えられる。pNA の含有量が高くなると pNA と PCPS とは相分離し、pNA の微結晶を形成したのであろう。pNA の単結晶は無極性結晶を形成することが知られている。微量のアルキル化した pNA を混ぜたり、異種物質との界面領域では反転対称性を欠いた構造をもつことが知られている。ここでも、PCPS 中に pNA は極性を持つ微結晶状態を形成したのであろう。極性の PCPS との界面領域で pNA は極性配向状態を形成し、これを核として極性結晶を作ったものと考えられる。

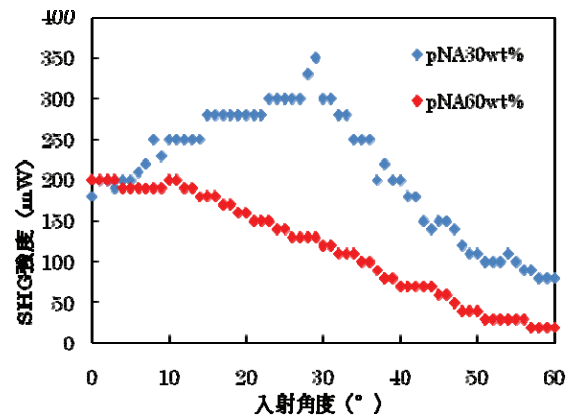


Fig.3 pNA / PCPS 混合系における SH 光の入射角依存性 (青丸は pNA 含有量 30wt%、赤丸は pNA 含有量 60wt% の試料からの信号を示す)

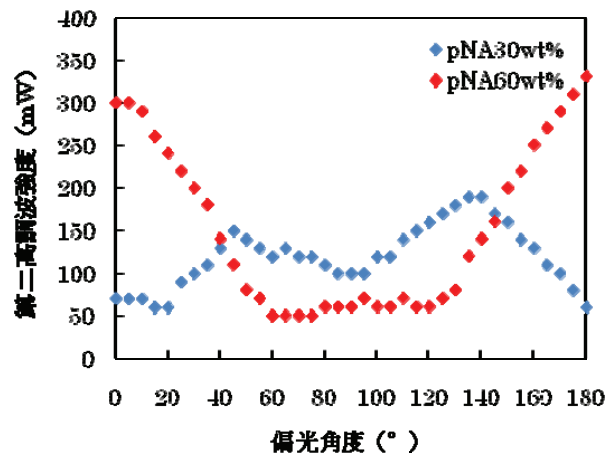


Fig.4 pNA / PCPS 混合系の第二高調波発生 の偏光依存性 (青丸は pNA 含有量 30wt%、赤丸は pNA 含有量 60wt% の試料からの信号を示す)