

NLO 色素をドープしたポリシアノフェニレンスルフィドの界面二次非線形光学効果

(静大院・工) ○小野 義大, 玉木 靖章, 森本 真史, 間瀬 暢之, 川田 義正, 田坂 茂, 杉田 篤史
序

分子超分極率の大きな色素分子とアモルファス高分子の複合構造より構成されるホスト・ゲスト型非線形光学ポリマーは長年にわたって活発に研究されてきた。このホストゲストを 3 次の非線形光学材料として利用する場合、ゲスト色素分子をホスト高分子に混合すればよいが、2 次の非線形光学材料として利用する場合には色素分子を極性分子極性配向する必要がある。私たちは最近このような高電圧を印加することなくゲスト色素分子を極性配向させることを可能とするホストポリマー材料であるポリシアノフェニレンスルフィド(PCPS)を合成した(Fig.1)。

この高分子は金属表面にて積層し、ガラス転移温度にてアニーリングすると極性配向状態を自己組織化する。第二高調波発生法によるとアニーリングされた高分子薄膜の 2 次非線形光学活性を示すことを確認した[1]。しかし、アニーリング中における 2 次非線形光学活性の形成される過程については、ほとんど調査を行っていない。

そこで本研究ではアニーリング温度による非線形光学感受率の依存性を検討することにより、この問題の解決を試みた。第二高調波光も入射光に対する偏光の依存性より、ポリマー中のゲスト色素分子の秩序パラメータの決定も行った。

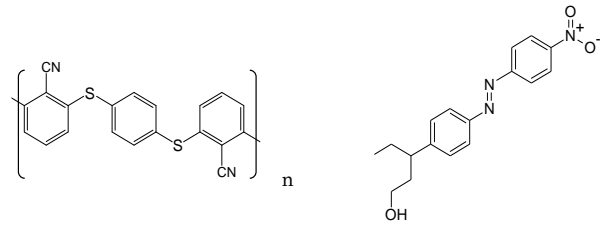


Fig.1 PCPS(左) DR1(右)

実験

2 次非線形光学感受率を測定するための薄膜試料は、ホストポリマーである PCPS とゲスト分子であるディスプレイスレッド 1(DR1)により構成される。高分子薄膜は膜厚 2 nm の金薄膜をコートしたガラス基板に、スピコート法によって積層した。ホストゲスト高分子中の DR1 の濃度は 10 wt%である。試料の二次非線形光学活性は第二高調波法によって測定した。励起光はチタンサファイア再生増幅器より発生する光パルス(波長 800nm, パルスエネルギー 0.5mJ, 繰り返し周波数 1kHz, パルス幅 50fs)である。励起光の偏光は $\lambda/2$ 板によって調整し、SH 光の偏光はグラントムソンプリズムによって分解した。SHG 光は色ガラスフィルターによって波長分解した後、光電子増倍管によって検出した。

結果・考察

Fig.2 はアニーリング中における第二高調波光の強度を示す。測定は 30 ~150 °C の範囲で行い、温度変化率 3 °C/min である。加熱過程に続き、冷却過程にて測定を行った。SHG の温度依存性を Fig.2 に示す。試料の入射角は 45°、励起光の偏光は *p*-偏光である。加熱過程では第

二高調波光はガラス転移温度 $T_g \sim 100$ °C よりも 20 °C

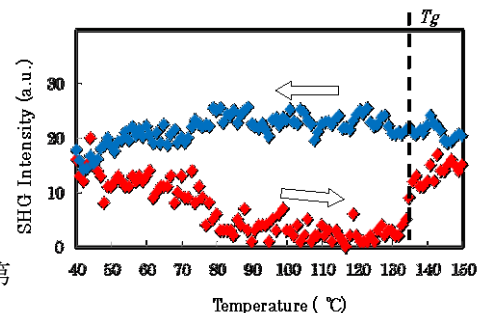


Fig.2 SHG 強度の温度依存性

ほど高温で発生することが分かる。これに対して冷却過程では第二高調波信号はほとんど減少せず維持されていることがわかる。加熱過程では T_g 付近より高温ではマイクロブラウン運動が許容となり、分極が形成されるように再配向する。一方冷却過程では、形成された分極は安定に存在し、ガラス転移点以下でも存在し続ける。

150 °Cにてアニーリングされた PCPS 薄膜の SHG 強度に対する励起光の偏光依存性を Fig.3 に示す。この SHG 強度の偏光依存性は Lanmuir-Blodgett 法等で作成された単分子吸着膜からの表面 SHG 光の偏光依存性とよく一致

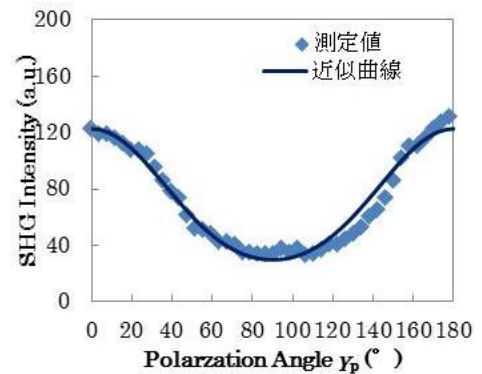


Fig.3 SHG 強度の励起光偏光依存性

している。この表面 SHG の励起光角度依存性は NLO 色素が基板に対する法線に対して Θ 度傾いていることを仮定したモデルにより説明できる。このモデルによると表面 SHG 光の入射角度 γ_p に対する依存性は式 (1) によって表される。

$$I_{SH}(\gamma_p, 0^\circ) = K | \cos^2 \gamma_p (A \chi_{zzz,eff} - B \chi_{izi,eff}) + (C \cos^2 \gamma_p - D \sin^2 \gamma_p) \chi_{zii,eff} |^2 \quad \dots (1)$$

ここで A、B、C、D は入射角及び基板、高分子の屈折率にパラメータである。この関係より 2 次非線形型感受率のテンソル成分 χ_{zzz} と χ_{zii} の比を決定することができ、傾き角 Θ は式(2)のように決定することができる。

$$\tan^2 \Theta = \frac{2}{\left(\frac{\chi_{zzz}}{\chi_{zii}}\right)} = \frac{2}{\left(\frac{\epsilon_m(\omega)}{\epsilon_2(\omega)}\right)^2 \left(\frac{\chi_{zzz,eff}}{\chi_{zii,eff}}\right)} \quad \dots (2)$$

この関係を用いると傾き角は 20 ° と決定される。Fig.4 と Fig.5 は様々な膜厚の高分子薄膜から発生した SHG 光の強度及び色素分子の傾き角 Θ を示す。Fig.4 より、DR1 分極の傾き角度 Θ は、その DR1 をドーブした PCPS 薄膜の膜厚に依存し、およそ 5 μm のところで、DR1 の分極は最も基板に対して垂直方向に配向しているという結果が得られた。一方、SHG 強度より推測される 2 次非線形型光学感受率は膜厚が 10 μm 近辺で最大になっている。現在のところ、非線形型光学感

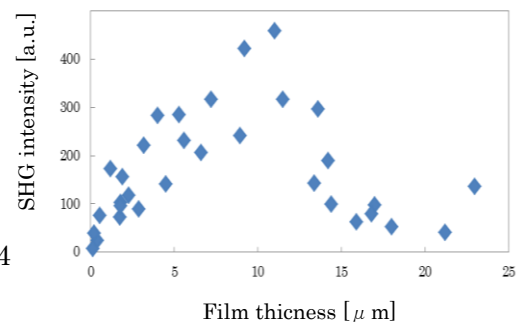


Fig.4 SHG 強度の膜厚依存性

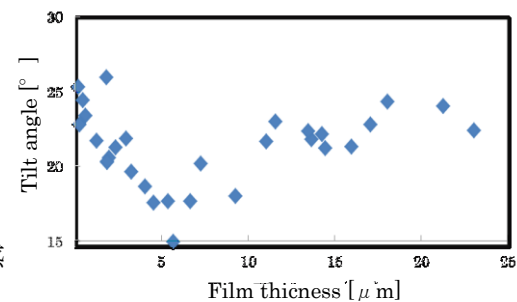


Fig.5 ゲスト色素分子の平均傾き角度の膜厚依存性

受率及び平均傾き角度より見積もられる色素の配向に関するオーダーパラメータは電極間の内部電場の強さ及び金属界面と高分子との界面相互作用のバランスによって決定されるものと考えている。

参考文献

- [1] A.Sugita,M.morimoto,Y.Ishida Chem.Phys.Lett.502 ,34 (2010)
- [2] K.Kajikawa,A Fukuda,H.Takezoe Jpn.J.Appl.Phys.30,1050 (1991)