

トリシアノフラン系色素を含むホストゲストポリマーの  
二次非線形光学感受率に関する研究

(静岡大・工) 伊藤 一磨, 佐藤 保彰, 居波 涉, 間瀬 暢之, 川田 善正, 杉田 篤史

Second-Order Nonlinear Optical Susceptibility of host-guest type polymers containing  
TCF-based guest chromophore

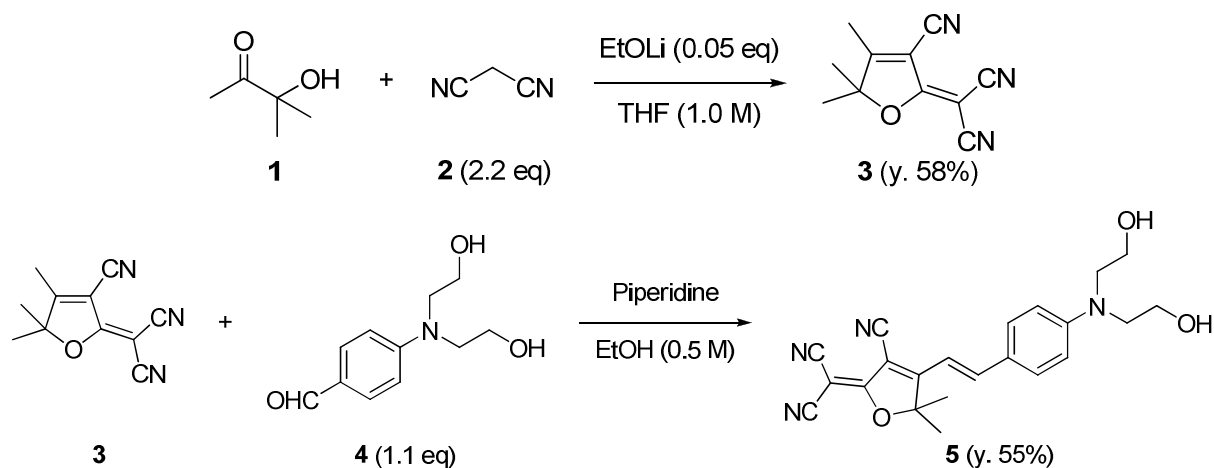
(Shizuoka University, Department of Material Science) Kazuma Ito, Yasuaki Sato, Wataru Inami,  
Nobuyuki Mase, Kawata Yoshimasa, Atsushi Sugita.

【緒言】

1961年にP. A. Frankenらが初めて第2高調波発生(SHG)を観測<sup>1</sup>してから無機材料をはじめとした非線形光学(NLO)材料における研究が始まった。近年では安定で安価な高出力レーザーダイオード技術の進歩に牽引されて近赤外域に発振波長を持つ固体レーザー及びファイバーレーザー技術が大きく進歩しており、これらのレーザー光源のフェムト秒及びピコ時間領域のパルス発振の成功例も報告されている。これらの先進的光源の重要な応用例として通信技術への展開が挙げられ、その意味でこの波長領域において動作可能なNLO材料の開発は重要な課題である。NLO材料の中でもポリマーNLO材料は古くから研究されており、この課題を解決するべく近赤外領域において大きなNLO効果を示すポリマー非線形光学材料の開発が進んでいる<sup>2,3</sup>。これらのポリマーNLO材料の多くはホストゲスト型の複合構造体により構成され、研究の中心は非線形相互作用を担う色素材料である。これらの材料の用途としては3次の非線形性を応用した光スイッチ、光変調素子であるが、2次の非線形性を応用した波長変換素子としての利用にも有望である。そこで本研究では近赤外領域に吸収波長を有する有機NLO色素を設計しそのNLO特性を評価することとした。初めに非線形光学分極を高めるため電子アクセプター性の高いトリシアノフラン(TCF)を合成しそのNLO感受率を評価した。

【実験】

TCF色素の合成は、5-hydroxy-3-trimethyl-butan-2-one (**1**)と malononitrile (**2**)を出発物とし2段階反応で行った。1段階目の反応はTCFアクセプター (**3**)を合成するものである。2段階目の反応はTCFアクセプター (**3**)にドナー (**4**)を付加することによりTCF系色素 (**5**)を合成した (Scheme 1)。



Scheme 1. TCF系色素合成

合成された色素はホスト材料であるポリメチルメタクリレート (PMMA) に 10 wt% ドープし、ガラス基板上にスピコート法により 100 nm 積層し、吸収波長を測定した。また 2 次非線形光学感受率を第 2 高調波法によって評価した。2 次非線形光学感受率を誘起するために、反転対称性の欠如した構造を形成する必要があるが本研究では基板界面における表面配向効果を利用した無電界ポーリングによって反転対称性を欠如させることとした。

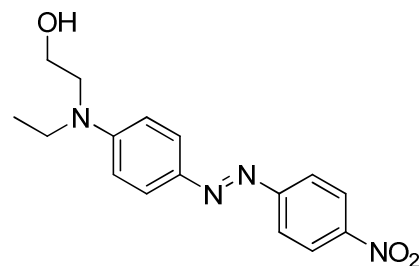


Figure 1. DR1 構造

比較のために汎用な NLO 色素であるディスパースレッド 1 (DR1:Figure 1) をドープした PMMA 薄膜からの吸収波長及び二次非線形光学感受率も測定した。光源はチタンサファイア再生増幅器より放射される光パルス (波長 800 nm、パルスエネルギー 1 mJ、パルス幅 150 fs) である。

### 【結果・考察】

合成した TCF 色素と DR1 をドープしたポリマー薄膜の線形吸収スペクトルを測定したところ DR1 の最大吸収波長が 506 nm であるのに対し、TCF 色素のそれは 588 nm と大きく長波長側へとシフトしている (Figure 2)。この結果は近赤外領域の発振を持つ光源に対して有利であると言え、本研究で使用している光源の波長が 800 nm であるため TCF アクセプターによる変換効率の向上につながる可以说是。

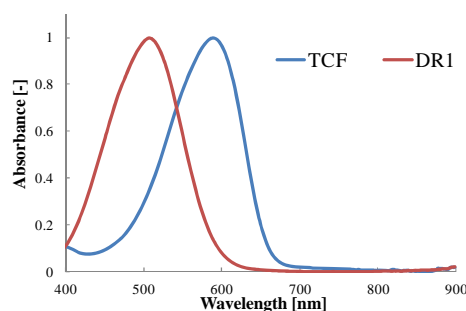


Figure 2. DR1, TCF における吸収波長

SH 光の励起光の偏光に対する依存性を測定したところ *p*-偏光した SH 光を検出し TCF 色素、DR1 共に理論値と一致する SHG 強度偏光依存性を示した (Figure 3)。TCF 色素を含むポリマー材料から放射された SHG 強度は DR1 を含むそれよりも約 6 倍の強度があることが確認された。z カットした水晶基板より放出された SH 光と比較したところ NLO 定数は 1.4 pm/V と決定された。この値は DR1 をドープした試料の 2 倍大きいものであった (Table 1)。

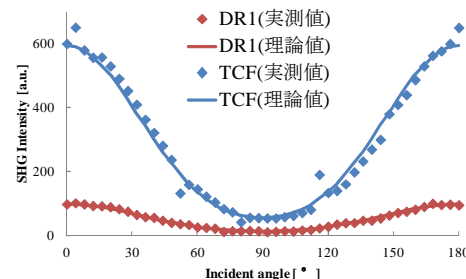


Figure 3. SHG 強度の励起偏光依存性  
:試料膜厚 700 nm

Table 1. DR1, TCF における 2 次非線形光学感受率パラメータ

	SHG 強度	NLO 定数	平均分子傾き角度	オーダーパラメータ
	$I_{\text{SHG}}$ [a.u.]	$d$ [pm/V]	$\theta$ [°]	$P_2(\theta)$ [-]
DR1	99.10	0.71	20.36	0.82
TCF	593.87	1.42	19.09	0.84

Ref. <sup>1</sup>P. A. Franken, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7 (4), 118.

<sup>2</sup>H. He, *et al*, *Chem. Mater.* **2002**, 14 (5), 2393.

<sup>3</sup>J. Pérez-Moreno, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (14), 5084.