

## 1P054

無電界ポーリングされたホスト-ゲスト型非線形光学ポリマーの二次非線形光学感受率に関する研究  
(静大院・工) 佐藤保彰、玉木靖章、村上健太、伊藤一磨、居波渉、間瀬暢之、川田善正、杉田篤史

Second-order nonlinear optical susceptibility of nonelectrically poled host-guest type polymers

(Shizuoka University. Department of Material Science) Yasuaki Sato, Yasuaki Tamaki, Kenta Murakami,

Kazuma Ito, Wataru Inami, Nobuyuki Mase, Yoshimasa Kawata, Atsushi Sugita.

### 【序】

ポリマー非線形光学材料は軽量性、製造コストが安いこと、成型加工性が高いことなど有機、無機非線形光学材料にはないユニークな特長を持っており、古くより波長変換素子や光スイッチ等への応用について研究がなされてきた。ポリマー非線形光学材料の構成は、光との相互作用を担う分子超分極率の大きな非線形光学(NLO)色素とそれを保持するアモルファス性高分子より構成されるホスト-ゲスト型複合構造であることが多い。ゲスト色素の基本構成は共役電子軌道が電子供与体と電子受容体により挟まれたプッシュプル型構造をとることが多い。非線形性を大きくするための方針として電子受容性及び電子供与性を大きくすることが知られている。また、励起光に対して近共鳴であると非線形性を大きくすることが可能である。近年、電子受容体としてトリシアノフランを含む色素分子が大きな非線形性を示すことが報告されている<sup>1</sup>。これらは主に、高速光スイッチを目的とした三次の非線形光学材料への応用について検討されている。しかし、色素を極性配向することができれば二次の非線形光学材料としての利用も可能である。そこで本研究では、Figure 1 に示すトリシアノフランを含む非線形光学色素(TCF色素)の二次非線形光学特性について検討した。

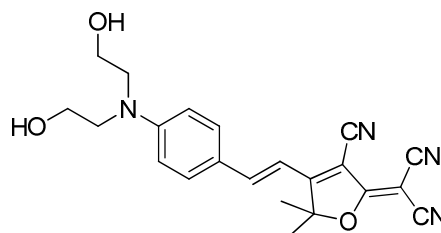


Figure 1. 本研究において調査したトリシアノフラン(TCF)系色素

### 【実験】

TCF色素の合成は、先行研究で報告されている合成法により行った<sup>1</sup>。二次非線形光学感受率を評価するための試料は、ゲスト色素をホスト材料であるポリメチルメタクリレート(PMMA)中にドープしたものである。非線形光学材料中の色素の濃度は10 wt%である。測定用試料はガラス基板上に積層した薄膜であり、スピコート法によって作成した。試料の膜厚は100~2000 nmとした。比較のために汎用な非線形光学色素であるディスパースレッド1(DR1)をドープしたPMMA薄膜からの二次非線形光学感受率も測定した。二次非線形光学感受率を得るためには色素を極性配向させる必要があるが、本研究では基板界面における界面配向効果を利用した。二次非線形光学感受率は第二高調波法によって評価した。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)とした。励起光の偏光は半波長板によって調整し、SH光の偏光はグランテラプリズムによって分解した。SH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。

### 【結果と考察】

Figure 2 は PMMA 中にドープした TCF 色素及び DR1 の吸収スペクトルを示した。TCF 色素の吸収ピーク波長は $\lambda_{\max}=558$  nm であり、DR1 の $\lambda_{\max}=494$  nm よりも 60 nm 程度長波長である。これは、トリシアノフランによる電子受容性が高いことが1つの要因と考えられる。

試料の第二高調波を室温から150°Cの間で変化させながら測定した。その結果をFigure 3 に示す。

昇温過程及び降温過程において測定を行った。温度変化率は  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  である。昇温過程では、PMMA の  $T_g$  である  $100^{\circ}\text{C}$  付近よりも高温になると急激に SHG 強度が上昇している。これはガラス転移点よりも高温で高分子膜のセグメント運動が許容となり分極構造が自発的に誘起されたものと考えられる。また、降温過程では  $T_g$  以下でも SHG 強度が維持されていることがわかる。

第二高調波光の強度を励起光の偏光  $\gamma_p$  に対する依存性を示したものを Figure 4 に示す。試料のポリマー層の膜厚は  $700\text{ nm}$  であり、励起光の入射角度は  $45^{\circ}$  である。この結果は LB 膜やポールドポリマーに見られる偏光依存性とよく一致している<sup>2</sup>。LB 膜やポールドポリマー中では、色素の配向性は  $C_{ov}$  対称性を持ち、基板法線に  $\theta$  だけ傾いて配列していることを仮定したモデルによって説明される。このモデルでは非線形光学テンソルは  $\chi_{zzz}$ 、 $\chi_{zii}$ 、 $\chi_{izi}$  ( $i=x$  or  $y$ ) のみが 0 でない値をとり、分子超分極率  $\beta$  に対して  $\chi_{zzz} = N\beta \cos^3 \theta$ 、 $\chi_{zii} = \chi_{izi} = N\beta \cos \theta \sin^2 \theta$  のように関連付けられる。ここで、 $N$  は単位体積当たりの配向色素の密度を示す。この場合、SHG 強度の入射光の偏光に対する依存性は式(1)のように表わされる。

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

この実験で得られた結果は、このモデルで再現された。ここで、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 、 $K$  は基本波光及び SH 光の屈折率及び入射角に依存した量である。また、解析の結果、平均分子傾き角  $\theta$  は  $19.1^{\circ}$  と決定された。

膜厚に対する非線形光学定数をプロットしたものが Figure 5 である。TCF 色素も DR1 をドープしたポリマーも膜厚が厚くなるほど、非線形光学定数が減少することがわかる。TCF 色素をドープした場合、DR1 をドープした試料よりも非線形性が大きいことがわかる。また、色素のオーダーパラメータを調べたところ、ほぼ同じであった。そのためこの結果は、TCF 色素が励起光により共鳴条件が近く、色素自体の非線形性が大きいことを示すものであろう。

#### 【参考文献】

- (1) Javier Perez-Moreno, *et al*, *J. AM. CHEM. SOC.* **2009**, 131 (14), 5084
- (2) K. Kajikawa, *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30 (5), 1050

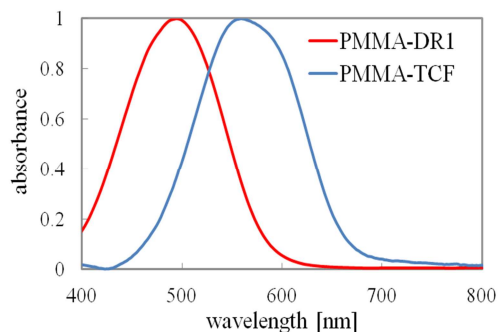


Figure 2. PMMA 中にドープされた TCF 色素及び DR1 の吸収スペクトル

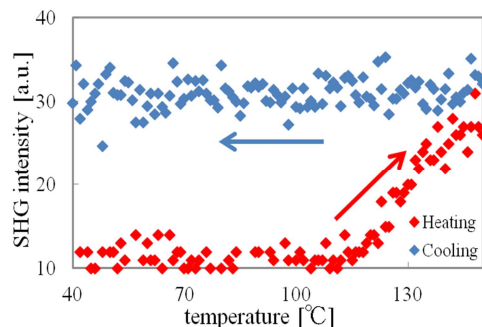


Figure 3. PMMA 中にドープされた TCF 色素の放射する SHG 強度の温度依存性

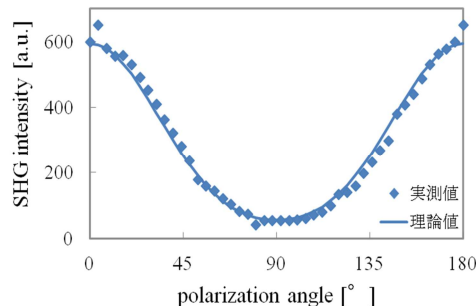


Figure 4. PMMA 中にドープされた TCF 色素より放射される SHG 強度の励起光偏光依存性

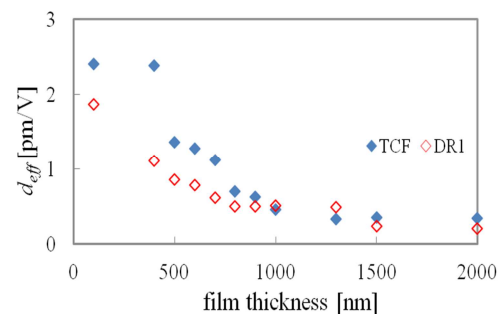


Figure 5. PMMA 中にドープされた TCF 色素及び DR1 の二次非線形性