

## 第二高調波法によるホスト-ゲストポリマーにおける界面配向現象に関する調査

(静大院・工) ○高須亮佑、伊藤一磨、佐藤保彰、村上健太、川田善正、田坂茂、間瀬暢之、  
杉田篤史

## Surface orientation behaviour in host-guest polymers studied with second harmonic methods

(Shizuoka Univ.) ○Ryosuke Takasu, Kazuma Ito, Yasuaki Sato, Kenta Murakami,  
Masayoshi Kawata, Shigeru Tasaka, Nobuyuki Mase, Atushi Sugita

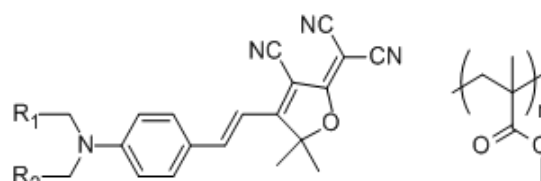
## 【緒言】

高分子非線形光学材料とその応用技術は長年にわたり、活発に研究が行われてきた。一般的な高分子系非線形光学材料の構造はホスト材料である高分子とゲスト材料である非線形光学色素との複合構造体より構成され、ゲスト色素の分子設計やホスト高分子の選択により多様な目的での利用が可能である。高分子非線形光学材料の二次非線形光学感受率を利用した波長変換動作を実現するためには色素を反転対称性の欠如した極性配向させる必要がある。通常、そのためにポーリングと呼ばれる外部電場を印加するプロセスが必要となる。しかし、我々は先行研究において外部電場を印加することなく、ガラス転移温度以上でアニーリングするだけで極性配向させることが可能となる無電界ポーリング現象を見出した<sup>1)2)</sup>。これまでの研究ではこの無電界ポーリング現象においてゲスト色素が自発的に極性配向効果を示すメカニズムについて明らかにしていない。本研究では、この課題について解明するため色素分子の基板界面への吸着挙動が二次非線形の発生に及ぼす影響について検討した。

## 【実験】

図1に本研究で使用したゲスト色素材料とホスト高分子材料を示す。色素分子は $\pi$ 共役系を電子供与体である三級アミンと電子受容体であるトリシアノフランを挟んだプッシュプル構造である。電子供与体には0~2個の異なる数のヒドロキシル基が置換されている。ホスト材料はポリメチルメタクリレート(PMMA)である。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。測定用試料はPMMA中に10wt%の色素分子をドーピングさせた薄膜である。薄膜はガラス基板の上にスピコート法によって作製した。

二次非線形光学感受率を誘起するためにホスト材料のガラス転移温度以上でアニーリングをした。



- (a) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>  
 (b) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>OH, H  
 (c) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OH

図1: 本研究で用いたゲスト色素とホスト高分子の構造

### 【結果・考察】

図2はアニーリング中におけるホスト-ゲストポリマーの放射する第二高調波の強度を示す。試料に対する励起光の入射角度は $45^\circ$ 、励起光の偏光は $p$ 偏光であり、第二高調波の $p$ 偏光成分を検出した。(a)、(b)、(c)はそれぞれ0、1、2個のヒドロキシル基が置換された色素を含むポリマーの測定結果である。ヒドロキシル基が1、2個を持つ色素はホスト高分子であるPMMAのガラス転移温度( $T_g \sim 105^\circ\text{C}$ )よりも高温になると第二高調波が発生する。一旦、第二高調波が発生すると試料を室温まで冷却しても第二高調波を放射し続けた。一方、ヒドロキシル基が置換されていない色素を含む場合、温度を $150^\circ\text{C}$ まで加熱しても二次非線形性を示さなかった。これによりヒドロキシル基の置換された色素分子のみ無電界ポーリングで色素を極性配向させることが可能であることを示された。この結果は、色素分子のヒドロキシル基とガラス基板表面のシラノール基との水素結合を介した吸着相互作用とそれに引き続く界面配向現象が二次非線形性の発現する機構に関与していると考えられる。

図3はアニーリング後のホスト-ゲスト高分子の放射する第二高調波の励起光の偏光依存性を示す。ここではヒドロキシル基を2個含む試料に関するデータを示す。この偏光依存性は先行研究において報告されているポールドポリマーの偏光依存性とよく一致する。この結果は、アニーリングした試料中でもゲスト色素は基板に対して垂直方向に極性配向したものと考えられる。

図4にアニーリングしたホスト-ゲスト高分子の放射する第二高調波の試料の膜厚に対する依存性を示す。ここでもヒドロキシル基を2個含む試料に関するデータを示す。第二高調波の強度は膜厚が $100\text{ nm}$ 程度の試料で最大となった。この結果は色素の極性配向は基板表面のみならず高分子内部にまで及んでいることを示すものである。発表ではこれ以外の色素を含むホスト-ゲスト高分子に対して同様の研究を実施した例についても報告する。

### 【参考文献】

- [1] A.Sugita, et al.Chem. Phys. Lett.. **501**.39.(2010).
- [2] A.Sugita, et al.Opt. Mater. Exp.. **2**.1588.(2012).

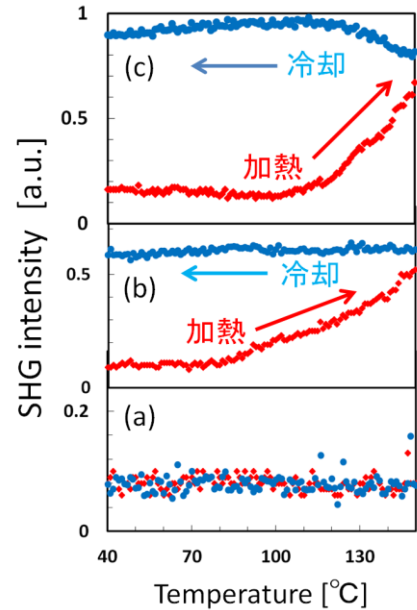


図2：アニーリング中におけるホスト-ゲストポリマーの放射する第二高調波の強度

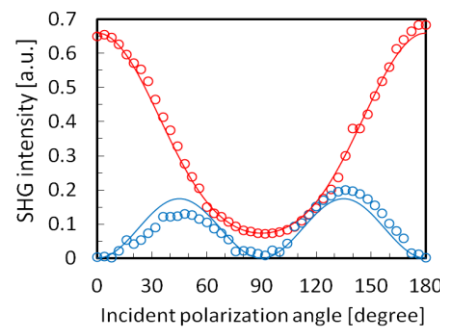


図3：アニーリング後のホスト-ゲストポリマーの放射する第二高調波の偏光依存性(赤丸は第二高調波の $p$ 偏光成分、青丸は $s$ 偏光成分の測定値を示す)

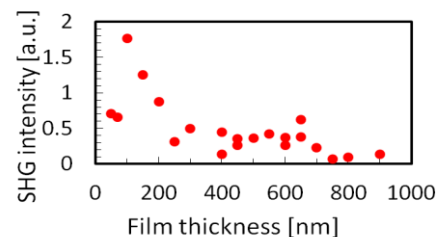


図4：アニーリングしたホスト-ゲストポリマーの放射する第二高調波の試料膜厚に対する依存性