

3P075

DR1/PMMA ホストゲストポリマーの無電界での
ポーリング現象における分子配向性の調査

(静岡大学) 杉田 篤史、佐藤 保彰、伊藤 一磨、間瀬 暢之、川田 善正

Investigating molecular orientation

in nonelectrically poled DR1/PMMA host-guest polymers

(Shizuoka Univ.) A. Sugita, Y. Sato, K. Ito, N. Mase, and Y. Kawata

【序】

非線形光学(NLO)ポリマーは、成形加工性の高さや薄膜化の容易さなどの点に注目が集められ、波長変換素子や高速電気光学素子への応用を目指して、活発に研究が行われてきた。最近では、ナノフォトニクスやプラズモニクス分野における非線形光学応用のためのアクティブ材料としての利用も検討されている。NLO ポリマーは、一般的に光との相互作用を担うゲスト色素とそれを保持するためのホストポリマーより構成される。通常そのままの状態ではゲスト色素分子が、ランダムな配向性を示し、物質全体では反転対称であるため、偶数次の非線形性は許容ではない。そのために、外部電場を印加するポーリングと呼ばれる操作により、色素を極性配向させ、反転対称性を破ることにより、偶数次の非線形性を誘起する。著者らは、先行研究において基板界面と色素との吸着相互作用を利用し、無電界でゲスト色素分子の配向の反転対称性が破れる無電界ポーリング現象を見出した[1]。この現象は、ホストポリマーのガラス転移温度よりも高温でアニーリングするのみで、ゲスト色素が自発的に極性配向するものである。本発表では、無電界ポーリングされた非線形光学ポリマー中でのゲスト色素分子の詳細な配向挙動について報告する。

【実験】

ゲスト色素として DR1 (ディスパースレッド 1,4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-4'-nitroazobenzene)、ホストポリマーとして PMMA (ポリメチルメタクリレート、ガラス転移温度 110°C) を選択した。分光計測実験のための薄膜試料(膜厚 100 nm - 2 μm)は、石英ガラス基板上にスピコート法によって製作した。ポリマー中におけるゲスト色素の濃度は、10w%とした。試料の光学的性質は、偏光分解線形吸収分光、偏光分解第二高調波(SHG)分光およびヘテロダイン SHG 分光によって検討した。SHG 分光のための励起光源は、チタンサファイア再生増幅器より発生するフェムト秒光パルスである。

【結果と考察】

Fig. 1 に 150°C にて 無電界ポーリングした膜厚 600 nm の NLO ポリマーの放射する SHG 信号を励起光の偏光に対する関数として示す。ここで励起光の入射角度は 45°であり、励起光の偏光は、入射面と平行な偏光を持つ場合に 0°と定義した。薄膜試料と光検出器との間には、SHG 光の偏光を分解するため、検光子を配置し、検光子の偏光方向は、薄膜試料の入射面に対して 45°方向とした。観測された SHG 信号の励起光の偏光に対する依存性は、先行研究で報告されている界面配向した有機分子やポーリングされた NLO ポリマー中におけるゲスト色素におけるそれとよく一致した。通常、界面配向した色素分子は、基板法線方向に配向する一方、基板面内ではランダムな配向性を示す。色素の配向度は、基板法線に対する色素分子の傾き角度 θ と関連付け

られる。このモデルに従うと、 $\langle \cos^3 \Theta \rangle / \langle \cos \Theta \rangle = 0.406$ を仮定すると、実験結果はよく再現された。

色素分子の配向性は、線形吸収スペクトルの二色性によっても評価できる。Fig. 1 と同じ薄膜に対して、励起光の偏光が入射面と平行な場合と垂直な場合で測定した吸収スペクトルを測定した (Fig. 2)。この実験でも励起光の薄膜試料への入射角度は 45° とした。480 nm 付近において明確な吸収スペクトルの二色性が観測され、励起光の偏光が入射面に平行な場合、垂直な場合と比べて吸光度は大きい。この結果もまた、色素分子が、基板と垂直方向に配向していることを示す。480 nm における吸光度差より、色素分子の配向度は、 $\langle \cos^2 \Theta \rangle = 0.362$ と見積もられた。

すべての色素分子が、同じ分子傾き角度で配向すると、パラメータ $\langle \cos^3 \Theta \rangle / \langle \cos \Theta \rangle$ と $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ は等しいが、実際には分子の傾き角度には分布があり、この実験結果のように、2つのパラメータは一致しない[2]。分子傾き角度の分布が、ガウス関数に従うものと仮定し、色素分子の傾き角度の平均を $\Theta_0 = 51.8^\circ$ および分布の幅を $\sigma = 10.8^\circ$ と定めると、実験的に求められた $\langle \cos^3 \Theta \rangle / \langle \cos \Theta \rangle$ および $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ をよく再現した。

Fig. 3 に無電界ポーリングした DR1/PMMA 薄膜のヘテロダイン SHG 信号を示す。ここで位相の基準として GaAs 基板の発生する表面 SHG 光を利用した。基本波光と SHG 光の間の位相差を加えるため、GaAs 基板と NLO ポリマーの間には厚さ 1mm の石英ガラスを配置し、回転させながら SHG 光を測定した。

無電界ポーリングした DR1/PMMA 薄膜の放射するヘテロダイン SHG 信号は、コロナポーリングしたそれと類似している。すなわち、無電界ポーリングされたポリマー中で色素分子の双極子モーメントは、空気面から基板面に向かって配向していると言える。先行研究では、ゲスト色素分子が基板界面での吸着相互作用を介して長距離的に極性配向するものと結論したが、この研究結果は、このメカニズムを支持するものである。

参考文献

- [1] A. Sugita et al., J. Phys. Chem. B **117**, 14857 (2013).
- [2] G. J. Simpson et al., J. Am. Chem. Soc. **121**, 2635-2636 (1999).

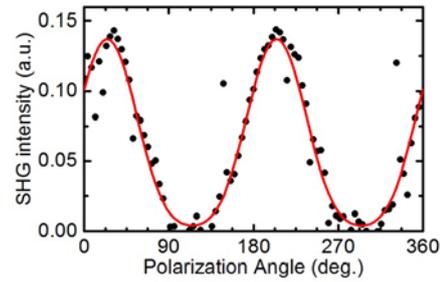


Fig.1 無電界ポーリングした DR1/PMMA 薄膜の放射する SHG 信号の励起光偏光に対する依存性。

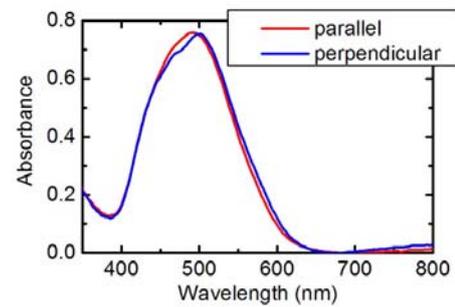


Fig. 2 無電界ポーリングした DR1/PMMA 薄膜の線形吸収スペクトルの偏光依存性。

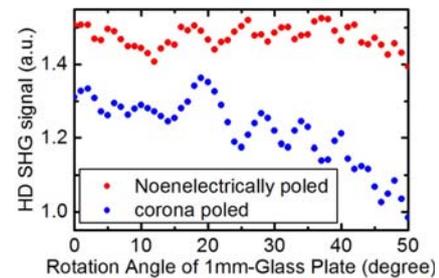


Fig.3 無電界ポーリングした DR1/PMMA 薄膜のヘテロダイン SHG 信号。比較のために、コロナポーリングした薄膜の結果も示す。