

1P060

ホストゲスト型非線形光学高分子におけるゲスト色素の界面分子配向動力学の研究
(静岡大学院工学研究科) ○鈴木 亮太, 高須 亮佑, 川田 善正, 杉田 篤史

Surface orientation dynamics of guest chromophores in guest-host NLO polymers.

(Shizuoka Univ.) ○Ryota Suzuki, Ryosuke Takasu, Yoshimasa Kawata, Atushi Sugita

1. 緒言

非線形光学(NLO)ポリマーは、構造的に柔軟であり、成型加工性が高く薄膜化が容易であるという特徴に注目し、活発に研究が行われてきた。近年は、微小光学のための非線形光学アクティブ材料として大きな注目を集める物質系である。NLO ポリマーは、光との相互作用を担う NLO 色素とこれを固定するための非晶性ポリマーより構成される。NLO ポリマーでは NLO 色素をホストポリマーに分散しただけでは、NLO 色素はランダムに配向し、反転対称性を示すため、偶数次の非線形光学感受率を示さない。通常、反転対称性を破り、色素を極性配向するためにポーリングと呼ばれる高い直流電場を印加する操作が行われる。

私たちは先行研究において、外部電場を印加することなくホストポリマーのガラス転移温度以上でのアニーリング操作のみでゲスト色素が極性配向する無電界ポーリング現象を発見した^[1]。また、無電界ポーリング効果に適した化学構造について検討するため、NLO 色素の電子供与体部分に様々な官能基を置換したところ、水酸基を含む NLO 色素が無電界ポーリング現象を示した^[2]。この結果は、基板である SiO₂ ガラス表面の水酸基と色素分子の間の吸着相互作用が無電界ポーリング現象の駆動力となっていることを示すものであった。本研究では、さらに詳しい無電界ポーリングに關与する分子動力学現象を解明するため、第二高調波光を実時間測定することによりガラス転移温度近傍での分子配向挙動について検討した。

2. 実験

NLO 色素の分子配向動力学現象は、ガラス転移温度近傍の様々な温度 ($T=120\text{--}150^\circ\text{C}$) にて薄膜試料より放射される第二高調波の信号強度を実時間測定することにより評価した。Fig. 1 に本研究で検討した三種類の NLO 色素の分子構造を示

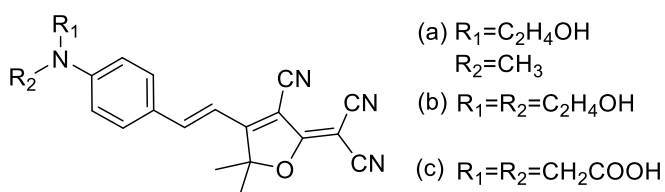


Fig. 1 本研究で検討した NLO 色素の分子構造

す。ゲスト色素の基本構造は、 π 共役系に電子受容体であるトリシアノフランと電子供与体である三級アミンが結合したプッシュ・プル型構造からなる。電子供与体部分には異なる数のヒドロキシル基もしくはカルボキシル基が結合している。ホストポリマーとしてポリメチルメタクリレート (PMMA) を選択した。ポリマー中の色素濃度を 10 wt% とし、スピンコート法によりガラス基板上に膜厚 500 nm の薄膜試料を積層した。第二高調波法のための励起光源はチタンサファイア再生増幅器により発振するフェムト秒パルス (中心波長 800 nm、パルス幅 100 fs、パルスエネルギー 0.5 mJ、繰り返し周波数 1 kHz) である。薄膜試料に対するパルスの入射角度は 45° とし、励起光の偏光は p-偏光として第二高調波光の p-偏光成分を検出した。

3. 結果・考察

Fig. 2 に 140°C に加熱した各 NLO ポリマーの放射する第二高調波強度の立ち上がり過程を示す。水酸基(OH)を 1 個持つゲスト色素(a)を含む NLO ポリマーの場合、第二高調波信号は数十分かけてゆっくりと立ち上がるのに対して、水酸基を 2 個またはカルボキシル基を 2 個持つゲスト色素(b)、(c)を含む NLO ポリマーの場合は、第二高調波信号は素早く立ち上がり、3 分程度で終了した。

Fig. 3 に様々な温度における水酸基を 1 個持つゲスト色素 (a) を含む NLO ポリマーの第二高調波強度の時間変化を示す。高い温度になるほど第二高調波の立ち上がりは早くなる。Fig.4 に Fig. 3 の結果から求めた第二高調波信号の立ち上がり時定数 τ を温度 T の関数として示す。 τ - T の関係は、非晶性ポリマーにおけるガラス転移温度近傍でのセグメント運動を表現する Williams, Landel and Ferry 則(式(1))によってよく再現された。

$$\log \tau = -\frac{C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 + T - T_g} + \log \tau_g \quad (1)$$

ここで $C_1=5.63$ 、 $C_2=110$ であり、 T_g はガラス転移温度を、 τ_g はガラス転移点での高分子セグメント運動の緩和時定数を示す。

以上の結果から、無電界ポーリング現象におけるゲスト色素の配向秩序形成過程ではガラス転移点近傍におけるホストポリマーのセグメント運動が関与しており、その振舞いは水酸基やカルボキシル基の数にも依存する。水酸基を 1 個持つ色素(a)を含む NLO ポリマーの場合、ガラス転移温度よりも高温となり、ホストポリマーのセグメント運動が許容となると、ゲスト色素の再配向運動も許容となる。ゲスト色素は最初に基板界面に吸着し、引き続きホスト高分子のセグメント運動に連動し、その上に別の色素が極性配向するように再配列する。

一方、水酸基を 2 個またはカルボキシル基を 2 個持つ色素(b)、(c)を含む NLO ポリマーの場合も、ガラス転移温度よりも高温となりホストポリマーのセグメント運動が許容となると色素の吸着配向効果を生じるが、基板への吸着力が高いことから、それに引き続く極性配向の成長は、ホスト高分子のセグメント運動の影響を受けることなく瞬間的に終了する。そのため、第二高調波信号の立ち上がりに温度依存性が観測されなかったものと考えられる。

[1] A. Sugita and S. Tasaka et al, J. Phys. Chem. B 117(47), 14857 (2013)

[2] K. Ito and A. Sugita et al, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 01AD09 (2014)

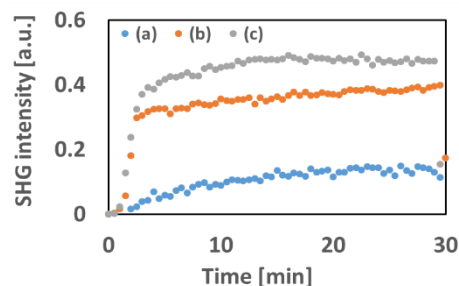


Fig. 2 140°Cにおける NLO ポリマーの放射する第二高調波強度の時間変化、青丸、赤丸、黒丸はそれぞれ Fig. 1 のゲスト色素(a)、(b)、(c)に対応

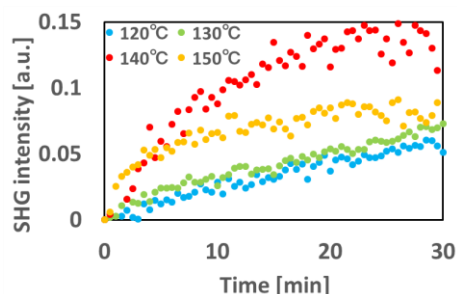


Fig. 3 色素(a)を含む NLO ポリマーの様々な温度における第二高調波の時間変化

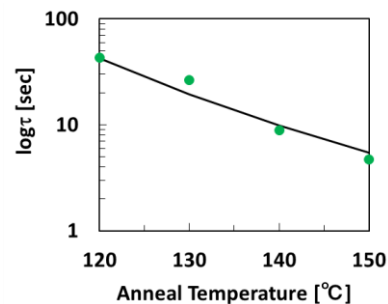


Fig. 4 色素(a)を含む NLO ポリマーに関する第二高調波信号の立ち上がり時定数の温度依存性