高分子骨格の2次非線形光学定数への影響

東京農工大学大学院工学研究科応用化学専攻 河津幸恵・渡辺敏行・戸谷健朗
メキシコ大学 小川猛

Effects of Polymer Backbone on Second Order Nonlinear Optical Coefficients

Yukie Kawazu^{*1}, Toshiyuki Watanabe^{*1}, Kenro Totani^{*1}, Takeshi Ogawa^{*2}

^{*1}Graduate School of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16, Nakacho Koganei-shi, Tokyo 184-8588, Japan

^{*2}Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México DF, 04510, Mexico

Abstract: Polydiacethylene copolymers having different polymer backbone were synthesized consisting of same chromophore, such as dispersed red 19. Effects of polymer backbone on second-order nonlinear optical coefficients were investigated. The thin films of polydiacethylene were prepared by coating on soda-lime glass substrate and poled by corona poling at elevating temperature. The second-order NLO coefficients d_{33} of the films were measured by *in situ* second-harmonic generation measurements and Maker fringe measurements. The d_{33}/d_{31} were deduced as 6.0 and 2.3 for polymer having p-cinnamate backbone and polymer having m-cinnamate at 1064 nm fundamental wavelength, respectively. The orientation order parameter is strongly depends on polymer backbone. To understand the temperature effects to the orientation thermal stability of polydiacethylene, the decay of second harmonic generation intensity were measured. The depoling experimental results showed that the orientation stability of p-cinnamate backbone is higher than that of m-cinnamate backbone. The order parameter and SHG decay of copolymer were also investigated.

(Received 25 December, 2003; Accepted 20 March, 2004)

1. 緒 言

非線形光学効果は光の波長、波面、振幅・位相を変化させることができ、波長変換、超高速光通信などへの応用が期待されているため、近年盛んに研究されている。無機材料や有機単結晶の非線形光学材料は化学式や分子式などから結晶構造を予測することができない、また大きい単結晶を作ることが難しいなどの欠点がある。これに対し、高分子材料は無機材料などに比べ、分子設計の自由度が高い、成型加工が容易であるなどの利点のため注目を集めている。非線形光学材料としての高分子は大きく分けて二種類に分かれる。まず、非線形光学発色団を高分子にドーブした系[1]、それから高分子の主鎖[2]もしくは側鎖に非線形光学発色団を化学修飾した系[3-6]である。本研究では後者に注目している。

二次の非線形光学効果には非中心対称構造が必要である。高分子では非中心対称構造をポーリングなどの配向処理により導入する。ポーリングによって配向させた高分子をポールドポリマー[1]という。

ポールドポリマーとしてはビニルポリマーが最初に用

いられていたが、これは緩和しやすいという欠点があったため、緩和を防ぐための方法が考えられるようになった。緩和を防ぐ方法としてはポリイミドなどのガラス転移温度の高いポリマーを用いる方法[5]、非線形発色団を架橋させる方法[7]などがとられた。本研究では架橋が可能な高分子に注目した。

架橋型ポリマーはポーリングにより配向した状態で架橋することができるのでポーリング後の配向緩和を防ぐことができる。そこで本研究ではジアセチレン基を架橋部位として持つ高分子[3, 4]について研究を行った。主鎖骨格に *p*-cinnamate を持つものと、*m*-cinnamate を持つもの、そして *p*-cinnamate と *m*-cinnamate の共重合体のポリマーを用いて、ポリマーの主鎖骨格による非線形光学定数への影響について検討した。

2. 実 験

2. 1 フィルムの作製

本研究で使用した試料は非線形光学発色団として Dispersed Red 19 を側鎖にもつ poly (hexa-2, 4-

diynylene-1,6-dioxydicinnamates)である。化学構造を **1** に示す。

1

試料を N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) (試薬特級, 国産化学(株))または 1-メチル-2-ピロリドン(東京化成工業(株))に溶かし溶液を作成した。濃度は 10 wt%とした。ガラス基板(厚さ 0.8-1.0 mm, MATSUNAMI)は中性洗剤, 水道水, 蒸留水, 2-プロパノール(試薬特級, 国産化学(株)), メタノール(電子工業用, 純正化学(株))で超音波洗浄した(各 15 分以上)。これらの溶液を洗浄したガラス基板にスピコート法により膜を作成し, 90℃で真空乾燥した。スピコート時の回転数は 2000rpm, 製膜温度は 80℃であった。膜厚は触針式膜厚計(DEKTAK II A, SLOAN)により測定した。

2. 2 分極処理

ガラス基板の裏に電極としてアルミニウムを蒸着(JEE-400, JEOL)し, アルミ箔を導電性ペーストで接着し, 基板を作成した。ポーリングは図 1 のように, 1064 nm のレーザー光(Nd:YAG レーザー, 8 ns, 10 Hz) (Surelite I, Continuum) を入射した時の光第二高調波(SH)強度を測定しながらコロナポーリングを行った。

Fig. 1 Schematic diagram of SHG measurement system.

針状の電極を用い, 電極間距離を 1cm とした。ポーリングの電界は高電圧装置(PHS 10K-10, 菊水電子工業(株))を用いて 4 kV をかけた。温度はスライダックで調整し SH 強度が最大になった温度で SH 強度が一定となるまでの間保持した。このあと, 電圧をかけたまま室温まで急冷したあと電圧を除去した。

2. 3 線形および非線形光学特性の評価

非線形光学定数を求めるために必要な屈折率を測定した。フィルムの屈折率をプリズムカップリング法

(PC2010, Metricon)により測定した。用いたレーザーの波長は 532 nm, 632.8 nm, 780 nm である。測定は TE モードで行った, ポーリング後蒸着した Al をはがし, メーカーフリンジ法により非線形光学定数の測定を試みた。基本波としては Nd:YAG レーザー (8 ns, 10 Hz) (Surelite I, Continuum) を用いた。一般的にポールドポリマーの非線形光学定数は d_{33} と d_{31} で表すことができる。s 偏光を試料に入射すると, Y 方向に振動する電界を照射することができる。試料から放出される SHG の p 偏光を測定することにより, X および Z 方向に振動する SHG の成分のみ測定できる。よって, 測定される SHG は d_{31} に比例する。p 偏光を試料に入射すると, X 成分と Z 成分をもつ光を物質に照射することになり, 分子には X 方向に振動する光子と Z 方向に振動する光子が照射されるので, 同様に p 偏光の SHG を検出すれば, d_{33} と d_{31} のふたつの成分の和からなる SHG 強度を測定することになる。これらふたつの測定を利用することにより, d_{31} と d_{33} が求められる。本実験では入射光を s 偏光, 出射光を p 偏光としたとき(s-p), 入射光を p 偏光, 出射光を p 偏光としたとき(p-p), それぞれ-60° から 60° まで測定を行った。リファレンスには Y-cut 水晶($d_{11}=0.4$ pm/V)を用いた。

2. 4 オーダーパラメーターの測定

d_{33} と d_{31} の比, あるいはポーリング前後の紫外-可視吸収スペクトルの吸光度測定(V-560, JASCO)(走査速度 200 nm/min, バンド幅 2.0 nm)からオーダーパラメーターを求めた。紫外可視吸収スペクトルではオーダーパラメーター S を以下の式により求めることができる。

$$S = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0}$$

ここで, A_0 はポーリング前の吸光度, $A_{\perp}$ はポーリング後の吸光度である。

3. 結果と考察

温度上昇に伴う, 発色団の配向により, SH 強度は上がっていくが, ある時点(ガラス転移温度付近)で SH 強度が下がっていく。P 体 40%, m 体 60% の cinnamate copolymer の例を図 2 に示す。他の試料でも同様の傾向が見られる。これは Tg 付近でイオン導電性が発現し, コロナポーリングによる電界が減少することに起因する。SH 強度が減少し始める直前の温度で保持し, ポーリングを行った。この温度で SH 強度が一定となるまで電圧を印加し, 室温まで急冷してから電圧を除去した。

屈折率は紫外-可視吸収スペクトル測定の結果をクローマス・クロニッヒ変換し, プリズムカップリング法で求められた屈折率とフィッティングすることにより求めた。これらのポリマーは発色団の化学構造および導入率がほぼ同じであるため, 全てのポリマーの屈折率が同じであると仮定した。波長 1064 nm での屈折率は 1.63, 532 nm では 1.85 となった。この屈折率を使い, メーカーフリンジ法に

より非線形光学定数を求めた.

SH 強度と d 定数の関係は次式で表される [8].

$$P_{2\omega} = \left(\frac{512\pi^3}{A} \right) d^2 t_g^4 T_{2\omega} P_\omega^2 \left(\frac{1}{(n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)^2} \right) \sin^2 \Psi \quad (1)$$

ここで, $P_{2\omega}$ は SH 強度, P_ω は入射光強度, n_ω および $n_{2\omega}$ はそれぞれ, 基本波および高調波における屈折率, A はレーザー光の照射面積, d は非線形光学定数, t_ω および $T_{2\omega}$ は基本波および高調波におけるフレネルの透過因子, t_g は基本波に対する基板の透過因子を表している.

また, Ψ は次式で表される.

$$\Psi = (2\pi L / \lambda) (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega})$$

ここで, L はフィルムの厚さ, λ は入射光の波長を表している. θ_ω および $\theta_{2\omega}$ は基本波および高調波に対する屈折角である. 試料の SH 強度を参照物質 (Y-cut 水晶) の SH 強度と比較することにより, ポールドポリマーの非線形光学定数が得られる. 表 1 に得られた非線形光学定数の値を示す.

Fig. 2 SHG intensity and sample temperature as a function of poling time.

ポールドポリマーの測定において入射光を p 偏光, 検出を p 偏光としたとき (p-p) に求められる非線形光学定数 d は以下の式になる [5].

$$d = (d_{33} \sin^2 \theta_\omega + d_{31} \cos^2 \theta_\omega) \sin \theta_{2\omega} + 2d_{31} \cos \theta_\omega \sin \theta_\omega \cos \theta_{2\omega} \quad (2)$$

入射光を s 偏光, 検出を p 偏光としたとき (s-p) に求められる非線形光学定数 d は以下の式になる.

Table 1. Nonlinear optical coefficients and order parameter of poled polymer having cinnamate backbone.

Sample	d_{33}/pmV^{-1}	d_{31}/pmV^{-1}	d_{33}/d_{31}	Order parameter
(1)	72	12	6.0	0.54
(2)	60	15	4.0	0.30
(3)	96	23	4.2	0.34
(4)	56	16	3.5	0.18
(5)	60	20	3.0	-----
(6)	12	5	2.3	-----

(1) p-cinnamate 100 mol%, (2) p-cinnamate 80 mol%, m-cinnamate 20 mol%, (3) p-cinnamate 60 mol%, m-cinnamate 40 mol%, (4) p-cinnamate 40 mol%, m-cinnamate 60 mol%, (5) p-cinnamate 20 mol%, p-cinnamate 80 mol%, (6) m-cinnamate 100 mol %

$$d = d_{31} \sin \theta_{2\omega} \quad (3)$$

表 1 の値は, フィルム自体による SH 光の吸収を考慮していない. それゆえ, 厚みのあるフィルムでは非線形光学定数が大きいにもかかわらず, 見かけの値は小さくなる. したがって, d_{33} および d_{31} の絶対値からは, パラ体とメタ体の割合による傾向は現れなかったが, これに対して d_{33} と d_{31} の比には, 吸収補正による影響は現れないので, d_{33} と d_{31} の比はパラ体の割合が大きいポリマーほど大きく, メタ体の割合が大きいポリマーほど小さくなった. この実験結果は, パラ体の割合が大きいほど, 側鎖に導入された非線形発色団が配向しやすいということを意味している. ポールドポリマーの場合 d_{33} および d_{31} は以下の式で表すことができる [1].

$$d_{33} = \beta_{zzz} \langle \cos^3 \theta \rangle \cdot N f_\omega^2 f_{2\omega} \quad (4)$$

$$d_{31} = \frac{1}{2} \beta_{zzz} (\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle) \cdot N f_\omega^2 f_{2\omega} \quad (5)$$

ここで, $\frac{\mu E}{kT} \ll 1$ の場合, $\langle \cos \theta \rangle$, $\langle \cos^2 \theta \rangle$ および

$\langle \cos^3 \theta \rangle$ は以下のように近似できる [1].

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\mu E}{3kT} \quad (6)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{45} \left(\frac{\mu E}{kT} \right)^2 \quad (7)$$

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = \frac{\mu E}{5kT} \quad (8)$$

これを式(4), (5)にそれぞれ代入すると

$$\begin{aligned} d_{33} &= \beta_{zzz} \langle \cos^3 \theta \rangle \cdot N f_{\omega}^2 f_{2\omega} \\ &= \frac{\mu E}{5kT} N f_{\omega}^2 f_{2\omega} \beta_{zzz} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} d_{31} &= \frac{1}{2} \beta_{zzz} (\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle) \cdot N f_{\omega}^2 f_{2\omega} \\ &= \frac{1}{2} \beta_{zzz} \left(\frac{\mu E}{3kT} - \frac{\mu E}{5kT} \right) \cdot N f_{\omega}^2 f_{2\omega} \\ &= \frac{\mu E}{15kT} N f_{\omega}^2 f_{2\omega} \beta_{zzz} \end{aligned} \quad (10)$$

ここで, β は二次の分子分極率, f はローレンツの局所場の補正因子, μ は双極子モーメント, E は外部電場, k はボルツマン定数, T はポーリング温度である. よって, d_{33} と d_{31} の比は3程度である. 配向すればするほど d_{33} は大きく, d_{31} は小さくなる. この比はオーダーパラメーター S に関係する.

$$S = \frac{1 - \langle \cos^2 \theta \rangle}{2} \quad (11)$$

$\frac{\mu E}{kT}$ が1に近いときは式(6-8)のような近似ができない.

この場合は以下になる.

$$\langle \cos \theta \rangle = \coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu E} \quad (12)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \left\{ 1 + 2 \left(\frac{kT}{\mu E} \right)^2 \right\} - 2 \left(\frac{kT}{\mu E} \right) \times \coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \langle \cos^3 \theta \rangle &= \left\{ 1 + 6 \left(\frac{kT}{\mu E} \right)^2 \right\} \times \coth \left(\frac{\mu E}{kT} \right) \\ &\quad - \left\{ 3 \left(\frac{kT}{\mu E} \right) + 6 \left(\frac{kT}{\mu E} \right)^3 \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

これらの式より求めたオーダーパラメーターを表1に示す. 比が大きいものほどオーダーパラメーターも大きくなる. つまり, パラ体の多いものほど発色団が配向していることを示している. パラ体の割合が大きいほど, ガラス転移温度が高くなるため, ポーリング温度が高くなり, 配向しにくくなるものと思われる. しかし, 実験結果は理論計算値と逆の結果となった. L. R. Dalton らによると発色団密度が大きくなりすぎると非線形光学定数が小さくなる結果が得られており, これは発色団間の相互作用によるものだと説明されている[6]. 本研究の場合, パラ体の方が剛直であり, 発色団が他の発色団と離れており, 発色団間の相互作用が小さくなるため, 電界を印加したとき発色団が動きやすくなっていると考えられる. その結果, より配向したのではないかと考えられる.

吸光度より求めたオーダーパラメーターも SHG 測定により d_{33} と d_{31} の比から推定できるオーダーパラメーターと同様の傾向となった.

分極処理電圧を切った後, その SH 強度は徐々に減少していた. これは配向が緩和していくことを示している. この強度変化を以下の Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 式にフィッティングし, 緩和時間および β を求めた[5].

$$I(t) = I_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\beta} \right] \quad (15)$$

ここで, 電圧を切った時点の SH 強度を I_0 , 時間 t [s]での SH 強度を $I(t)$, 緩和時間を τ [s]とした. 求めた τ および β を表2に示す.

Table 2. Tg, τ and β of poled polymers having cinnamate backbone.

Sample	τ /s	β	Tg/°C
(1)	----	----	125
(2)	57700	0.74	114
(3)	19800	0.81	111
(4)	4220	0.86	104
(5)	----	----	98
(6)	----	----	97

(1) p-cinnamate 100 mol%, (2) p-cinnamate 80 mol%, m-cinnamate 20 mol%, (3) p-cinnamate 60 mol%, m-cinnamate 40 mol%, (4) p-cinnamate 40 mol%, m-cinnamate 60 mol%, (5) p-cinnamate 20 mol%, p-cinnamate 80 mol%, (6) m-cinnamate 100 mol %

メタ体が多いポリマーの緩和時間が短いのはガラス転移温度との関係だと思われる. 表2のようにメタ体の割合が多くなるほどポリマーのガラス転移温度は低くなる. このため, 測定温度であった80℃ではメタ体のガラス転移温度に近くなり, 緩和が速く起きている. 一方, 室温ではほとんど緩和は観測されなかった.

4. 結 論

側鎖型高分子非線形光学材料の非線形光学定数に対する主鎖骨格の影響について検討した. その結果, 主鎖骨格中に含まれる p-cinnamate 基の割合が多いほど, 分極処理後のオーダーパラメーターが増加し, さらに分極処理後のSHG強度の経時変化も小さいことがわかった. これらの実験事実は, 非線形光学材料を設計する際に, 非線形光学発色団のみならず, 主鎖骨格の構造も考慮しなければならないことを示している.

参考文献

1. K. D. Singer, J. E. Sohn and J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 248(1986).
2. C. Ye, T. J. Marks, J. Yang and G. K. Wong, *Macromolecules*, **22**, 722 (1987).
3. H. Miura and T. Ogawa, *Polym. Bulletin* **49**, 103(2002).
4. S. Hernandez, T. Ogawa, T. Watanabe, and S. Miyata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **374**, 503 (2002).
5. J. W. Wu, J. F. Valley, S. Ermer, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb and R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 255(1991).
6. L. R. Dalton, A. W. Happer, B. H. Robinson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **94**, 4842 (1997).
7. I. Teraoka, D. Jungbauer, B. Reck, D. Y. Yoon, R. Twieg, C. G. Willson, *J. Appl. Phys.*, **69**, 2568(1991).
8. J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1667(1970).