

電気光学色素の超分極率及び吸収スペクトルに及ぼす
チエニルジビニレンπ共役系部位についてエチレンジオキシの効果
Effect of ethylenedioxy bound to thienyl-di-vinylene π-conjugation unit of
electo-optic chromophores for its first hyperpolarizability and absorption spectrum

情報通信研究機構 [○]山田 俊樹, 青木 勲, 山田 千由美, 大友 明
NICT, [○]Toshiki Yamada, Isao Aoki, Chiyumi Yamada, Akira Otomo
E-mail: toshiki@nict.go.jp

近年、有機電気光学(EO)ポリマーは超高速光変調器や光スイッチ、高速デジタルシグナル伝送、光インターコネクション、電界センサー、THz 発生・検出など様々な応用が期待されている。EOポリマーを開発する上で重要な課題の一つは熱及び化学的な安定性に優れた大きな超分極率(β)を持ったEO色素を開発することである[1]。我々はこれまでトリシアノフラン(TCF)誘導体をベースとしたアクセプター部位、チエニルジビニレンまたはポリエンからなる π 共役系部位、アルキルオキシ基がメタ位に置換されたアミノベンゼンドナー部位から構成されるEO色素が、アルキルオキシ基を持たないものに比べて大きな β 値を示し、応用上有利な吸収スペクトル形状をもつことを示してきた。その原因としてアルキルオキシ基の”O”が関与したCH...Oタイプの弱い分子内水素結合による π 共役系の構造安定化による効果を提案した[2,3]。また上記のEO色素を有するEOポリマーの電気光学定数 r_{33} は100 pm/V以上の値を示すことを示してきた[4,5]。

本研究では更にチエニルジビニレン π 共役系部位にエチレンジオキシを付加したEO色素を新規に設計・合成し(図1)、超分極率(β)及び吸収スペクトルの評価を行った。表1に示すようにチエニルジビニレン π 共役系部位にエチレンジオキシを付加したEO色素は更に大きな β 値を有し、また吸収ピーク波長(λ_{max})も更に長波長側にシフトし、振動子強度も大きくなり吸収バンドのエネルギー幅が狭くなった。特に低エネルギー側(長波長側)での吸収の落ち下がりが顕著であり、応用上有利な吸収スペクトル形状を有していることが明らかになった。新規EO色素は熱安定性にも優れており、このような分子設計はEO色素の性能向上において重要であると考えられる。講演では ^1H NMR スペクトルの結果も合わせて、チエニルジビニレン π 共役系部位へのエチレンジオキシの付加によるEO色素の性能向上の原因についても議論する。

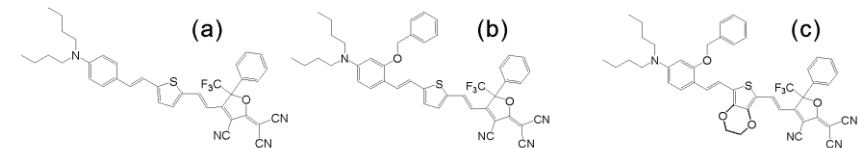


Fig. 1. Molecular structures of EO chromophoes

Table I. Summary of β values and λ_{max}					
Samples	$\beta_{\text{HRS}}(@1952\text{nm})$	$\beta_{\text{zzz}}(@1952\text{nm})$	$\beta_{0+\text{zzz}}$	$\beta_{\text{EO}}(@1.55\mu\text{m})$	λ_{max}
(a)	1090	2630	798	1310	780
(b)	1660	4010	950	1670	823
(c)	1930	4660	988	1780	839

Units are 10^{-30} esu for β and nm for λ_{max}

References
[1] L. R. Dalton, P. A. Sullivan, and D. H. Bale, Chem. Rev., vol. 110, pp.25-55, 2010.
[2] T. Yamada, I. Aoki, H. Miki, C. Yamada, and A. Otomo, Mater. Chem. Phys., vol. 139, pp.699-705, 2013.
[3] T. Yamada, H. Miki, I. Aoki, and A. Otomo, Opt. Mater., vol. 35, pp. 2194-2200, 2013.
[4] T. Yamada and A. Otomo, Opt. Express., vol. 21, pp.29240-29248, 2013.
[5] T. Yamada and A. Otomo, IEICE Trans. Electron., vol.E98-C, pp.143-146, 2015.