

## NLO 色素分子薄膜の第二高調波発生に関する研究

### Second harmonic generation phenomenon of molecular thin film of NLO chromophores

静岡大工<sup>1</sup>, 金沢大薬<sup>2</sup> ◯黒瀬 和大<sup>1</sup>, 二神 優之<sup>2</sup>, 吉村 智之<sup>2</sup>, 松尾 淳一<sup>2</sup>, 杉田 篤史<sup>1</sup>

Shizuoka Univ.<sup>1</sup>, Kanazawa Univ.<sup>2</sup>, ◯Kazuhiro Kurose<sup>1</sup>, Hiroyuki Futagami<sup>2</sup>, Tomoyuki Yoshimura<sup>2</sup>,

Junichi Matsuo<sup>2</sup>, Atsushi Sugita<sup>1</sup>

E-mail: sugita.atsushi@shizuoka.ac.jp

非線形光学材料の代表的な分類の一つに、ゲスト色素とホスト高分子からなる NLO ポリマーを挙げることができる。NLO ポリマーは非線形性を担う色素分子を極性配向させ、反転中心を破ることで、偶数次非線形光学遷移する。私たちの先行研究では、色素分子の表面吸着効果を利用してゲスト色素を極性配向させ、無電界で二次非線形光学遷移を許容化することを報告した[1]。

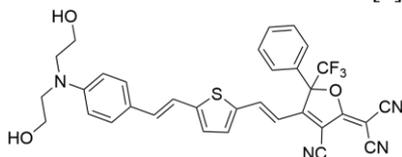


Fig. 1 Structure of NLO chromophores

本研究ではホスト高分子に分散しない Fig.1 に示す NLO 色素の分子薄膜における無電界での二次非線形光学現象を報告する。この色素分子は  $\pi$  共役長が長く、電子受容体部分に電子求引性の強い  $\text{CF}_3$  基を含むため、吸収波長が近赤外帯領域まで及び、通信波長帯で大きな非線形感受率を持つ。研究では、この色素を PMMA 中に分散したホストゲスト型ポリマーも用意し、色素分子の配向挙動について比較した。

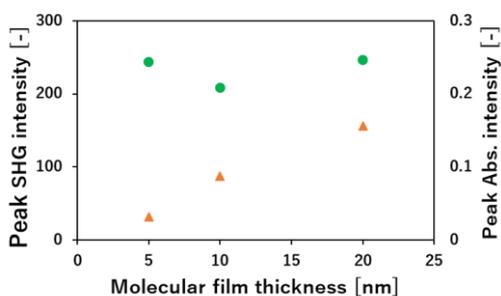


Fig.2 Peak absorption (orange triangles) and SHG intensity (green circles) of molecular thin film against molecular film thickness.

Fig.2 に分子薄膜の吸収強度及び SHG 信号量の分子薄膜の膜厚に対する依存性を示す。吸収強度は膜厚に比例して増大した。一方、SHG 信号量は膜厚にはほとんど依存せず一定値である。これは基板表面に直接吸着した色素のみが極性配向し二次非線形光学動作に寄与したためであると解

釈した。直接吸着していない大多数の色素分子はランダム配向し SHG 発生に寄与しなかった。

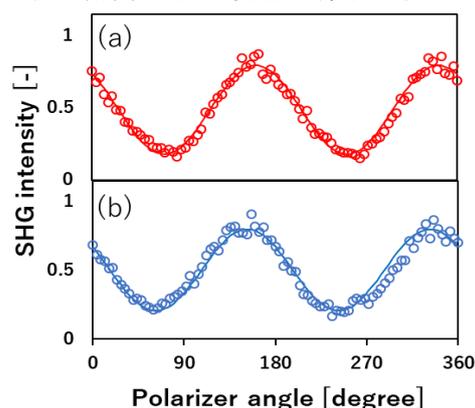


Fig. 3 Polarization-resolved SHG signal from (a) molecular film and (b) host-guest polymer. The open circles and solid curves represent the experimental data and the fit to the model.

Fig.3 に分子薄膜及びホストゲストポリマーの SHG 励起偏光依存性を示す。ここでは励起光の偏光を半波長板によって回転しながら SHG 信号を測定した。一方、試料と光検出器の間の検光子は入射角に対して  $45^\circ$  とした。

色素分子は、基板法線方向には極性配向し、基板面内方向にはランダム配向するとモデル化される。このとき、この配向特性は  $C_{\infty v}$  点群と見なすことができ、非線形光学感受率テンソルは  $\chi_{zzz}$ 、 $\chi_{zxx} = \chi_{zyy}$ 、 $\chi_{xzx} = \chi_{zyz}$  の 3 つの成分のみが許容である。また、色素の配向挙動は基板法線に対する分子の傾き角度  $\Theta$  によって記述され、これらのテンソルとも関連付けられるパラメータである。

実験的に得られたグラフは分子薄膜の場合、 $\chi_{zxx}/\chi_{zzz}=0.044$ 、 $\chi_{xzx}/\chi_{zzz}=0.21$ 、ホストゲストポリマーの場合、 $\chi_{zxx}/\chi_{zzz}=0.10$ 、 $\chi_{xzx}/\chi_{zzz}=0.31$  の時よく再現された。このテンソル比より、分子薄膜及びホストゲストポリマーでは、 $\Theta=32.9^\circ$ 、 $38.2^\circ$  であると決定された。ここで  $\Theta$  の値が小さいほど分子は  $z$  軸方向に配向性が高いことを意味する。従って分子薄膜中ではホストゲストポリマー中よりも色素分子は配向性が高いと考える。

[1] J. Photochem. Photobio. A 340, 35 (2017)