

二次非線形光学材料の配向構造評価へのシュタルク効果の応用

江良, 正直
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

筒井, 哲夫
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

斎藤, 省吾
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17174>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 12 (1), pp. 1-8, 1990-06-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン：

権利関係：

二次非線形光学材料の配向構造評価へのシュタルク効果の応用

江 良 正 直*・筒 井 哲 夫*・斎 藤 省 吾*

(平成2年2月19日 受理)

Application of the Stark Effect to Evaluation of Asymmetric Orientation Structure in Second-Order nonlinear Optical Materials

Masanao ERA, Tetsuo TSUTSUI and Shogo SAITO

The Stark effect was applied to the evaluation of asymmetrical molecular orientation in second-order nonlinear optical materials: an asymmetrical Langmuir-Blodgett (LB) film and a poled polymer film. In the case of the asymmetrical LB film, molecular orientation in three types of LB films, which were fabricated with hetero Y-type, Z-type and Y-type deposition, was determined from the analysis of the Stark effect spectra. Molecules in the hetero Y-type film was proved to align asymmetrically. However, molecular orientation in the Z-type film possessed very small asymmetry; the order parameter of the Z-type film was almost equal to that of the symmetric Y-type film.

In the poled polymer film, we have succeeded in the in situ evaluation of molecular orientation behavior under poling field and relaxation behavior of the molecular orientation after the poling field was removed. Above T_g , polar molecules doped in a polymer film behaved as a noninteracting solution under the influence of poling field. The relaxation of the polar orientation in the absence of the poling field was observed even below T_g .

1. 緒 言

現在のエレクトロニクスに変わる次世代の技術として、オプトエレクトロニクス、さらには光集積回路など光により情報処理や演算を行うフォトニクスが提唱されている。光変調、光スイッチング、波長変換などの光制御機能を有する非線形光学材料は、これらの技術を担う中核的材料として盛んに研究が行われている¹⁾⁻³⁾。その中で有機材料は、非常に高い非線形感受率 (10^{-6} esu 以上) を実現できる可能性を有すること、その非線形応答が高速 (psec 以下) であることなどから、無機の強誘電材料を凌ぐ二次非線形光学材料として期待されている^{2,3)}。

有機材料において高い非線形感受率を実現するためには、

- 分子レベルでの感受率、すなわち分子超分極率 β の高い分子を設計する指針の確立
- 分子集合体中で高い分子超分極率 β を有する分子を非対称に配列させる手法の確立

が重要となる。これまでに多くの研究から、a) に関しては、 π -共役系の骨格に電子受容基、電子供与基で置換する分子内電荷移動構造を基本としてその概念が確立されつつある^{4,5)}。b) に関しては、1. 単結晶材料のように分子設計により分子間の凝集力を制御し非対称配向させる試み、2. 電場配向高分子薄膜や非対称 Langmuir-Blodgett 膜のように、電界などの外場や気水界面などの特殊な場を用いて強制的に非対称配向させる試みがなされている⁶⁾⁻¹¹⁾。

我々は、二次非線形光学材料特に薄膜材料を作製する手法として前述の2つの手法に注目し、電場配向高分子薄膜および Langmuir-Blodgett 膜に関し研究を進めている。これらの材料において分子を非対称に配列させる手法を確立するためには、まずその非対称配向に関する詳細な情報を簡便に得ることのできる評価法が必要であると考え。そこで我々は、シュタルク効果を二次非線形光学材料における非対称配向構造評価へ応用することを試みた^{12,13)}。本論文では、まずシュタルク効果を用いた非対称配向の評価法について述べる。次に、実際に非対称 Langmuir-Blodgett 膜および

*材料開発工学専攻

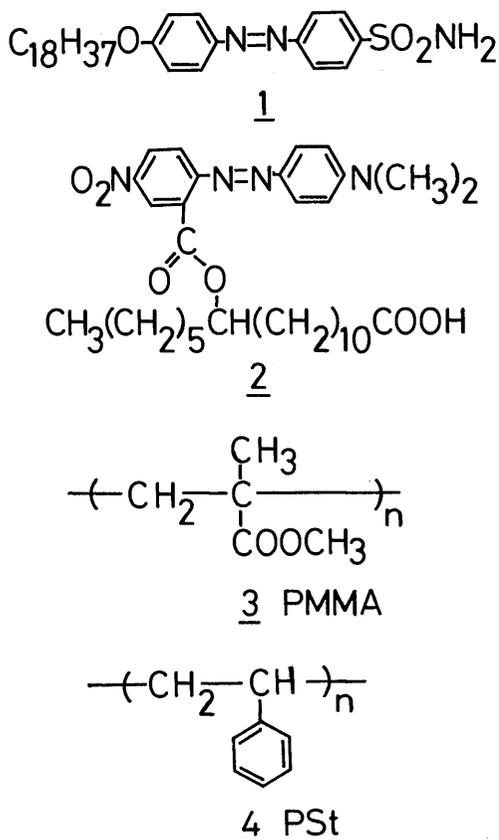


Fig. 1 Molecular structures of azobenzene dyes and polymer matrices used in this work.

電場配向高分子薄膜において非対称配向を評価した結果について示す。

2. シュタルク効果を用いた非対称分子配向の評価法

2.1 測定原理

シュタルク効果とは、物質に高電場を印加した際に、その光学吸収がエネルギー的にシフトする現象をいう。その効果は電場強度の一次に比例する効果と二次に比例する効果からなり、一次の効果は、

$$hc\Delta\nu = \Delta\mu F \quad (1)$$

で表される¹⁴⁾。ここで、 $hc\Delta\nu$ は電場による吸収バンドのエネルギー変化量、 $\Delta\mu$ は励起状態と基底状態と

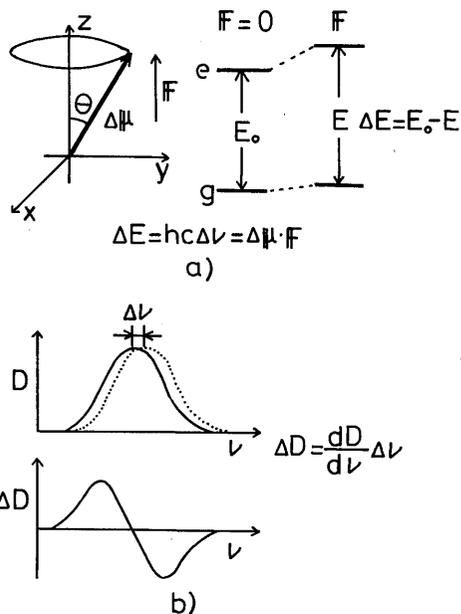


Fig. 2 a) Geometry of measurement for the Stark effect when molecules are oriented uniaxially in thin films. b) Change in absorption ΔD due to spectral shift $\Delta\nu$.

の双極子能率の差、 F は印加電場である。一次のシュタルク効果は、分子が電場の方向に非対称に配向している場合にのみ観測され、分子がランダム配向あるいは反転対称中心を持つように配向している場合には個々の分子の寄与が相殺してしまうため観測されない¹⁴⁾。従って、この一次のシュタルク効果の測定により分子の非対称配向について詳細に評価できることとなる。次に、具体的にその評価法について述べる。

ここでは、 $\Delta\mu$ が分子長軸に平行にあり、分子が一軸配向している場合について取り扱う。この仮定は、今回評価を行った非対称 Langmuir-Blodgett (LB) 膜、電場配向高分子薄膜においてほとんどの場合成り立つ。まず、配向評価のために電場は、Fig. 2 a) に示すように配向軸 (Z軸) 方向に印加される。この場合の一次のシュタルク効果は以下のように表される。

$$hc\Delta\nu = \Delta\mu F \langle \cos\theta \rangle \quad (2)$$

ここで、 $\langle \cos\theta \rangle$ は $\Delta\mu$ と配向軸とのなす角 θ に関する平均を意味しており、この値が非対称配向を表す

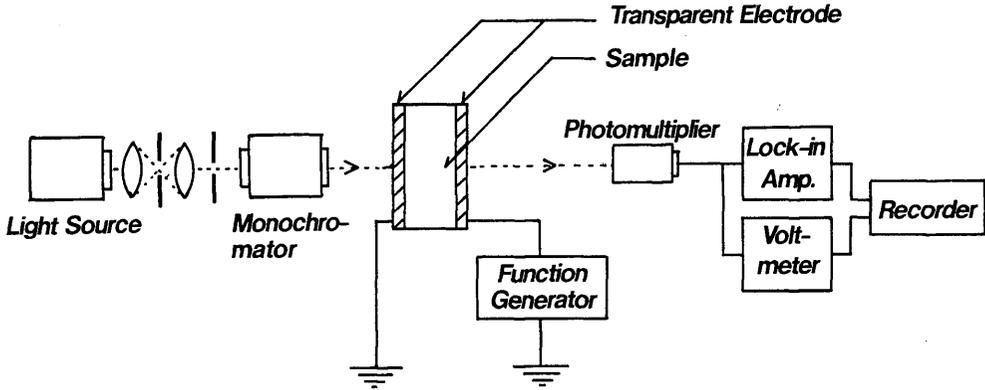


Fig. 3 Apparatus for measurements of the Stark effect.

オーダーパラメタとなる。実際にオーダーパラメタを評価する場合には、波数変化 $\Delta\nu$ の代わりに、その波数変化に伴う透過率変化のスペクトル、いわゆるシュタルクスペクトル $\Delta T/T(\lambda)$ を測定することにより、オーダーパラメタ $\langle \cos \theta \rangle$ を求める。

吸収バンドの波数変化 $\Delta\nu$ による吸光度変化 ΔD は吸収スペクトルの一次微分 $dD/d\nu$ を用い以下のように表され、

$$\Delta D = \frac{dD}{d\nu} \Delta\nu \quad (3)$$

式(2)、(3)より一次のシュタルク効果による吸光度変化 ΔD は、

$$\Delta D = \frac{1}{hc} \frac{dD}{d\nu} \Delta\mu F \langle \cos \theta \rangle \quad (4)$$

となる。さらに波数 ν を波長 λ に直し、

$$\Delta D = -\frac{1}{2.303} \frac{\Delta T}{T} \quad (5)$$

の関係を用いると式(4)は、

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2.303 \lambda^2}{hc} \frac{dD}{d\lambda} \Delta\mu F \langle \cos \theta \rangle \quad (6)$$

と書き換えられる。ここで ΔT 、 T は電場印加時の透過率変化および透過率である。この式から、 $\Delta\mu$ が既知であれば、シュタルクスペクトル $\Delta T/T$ を測定することによりオーダーパラメタ $\langle \cos \theta \rangle$ を決定できることがわかる(付録に示す通り、 $\Delta\mu$ は分子を高分子媒体中に分散した薄膜の二次のシュタルク効果から決定することができる)。

2.2 測定系

測定系の概略図を Fig. 3 に示す。試料には配向を

評価する方向に有効に電場が印加されるように電極を配したものをを用いる。試料に電場強度 $10^4 \sim 10^5 \text{Vcm}^{-1}$ 、周波数 1KHz 程度の正弦波電場を印加し、分光器で単色化した光を照射する。そして試料からの透過光量をボルトメータで、電場による透過光量変化をロックインアンプにより検出することにより、シュタルクスペクトル $\Delta T/T$ を得ることができる。この測定では、正弦波電場を印加電場として用いているので、印加電場の周波数成分を検出することにより一次の効果のみを、二倍の周波数成分を検出することにより二次の効果のみを分離して測定できる。

3. 結果および考察

3.1 非対称 LB 膜

Langmuir-Blodgett 法を用いることにより、Fig. 4

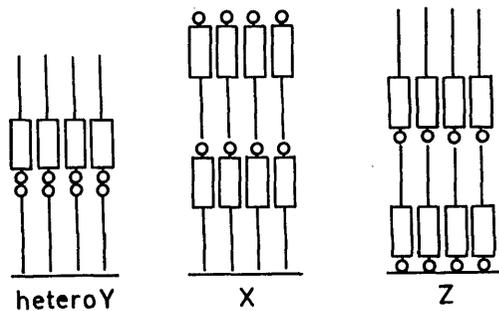


Fig. 4 "Ideal" hetero Y-type, X-type, and Z-type asymmetric LB Films: ○; hydrophilic group, □; chromophore, —; aliphatic chain.

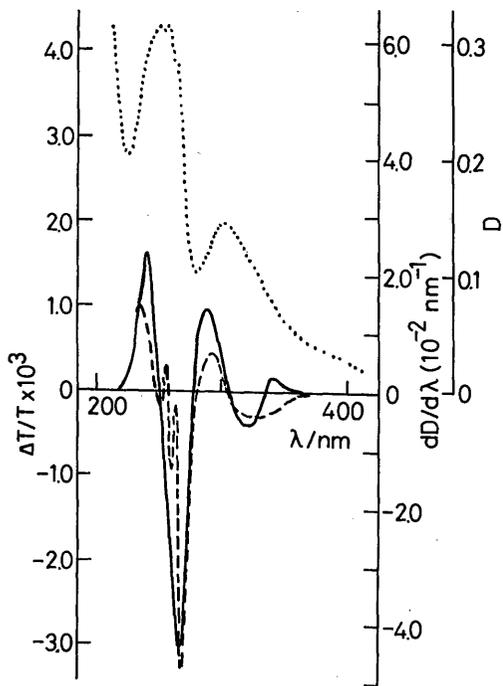


Fig. 5 Spectra of the Stark effect $\Delta T/T$ (solid line), the absorption D (dotted line), the first derivative $dD/d\lambda$ (broken line), for the hetero Y-type deposition film of 1.

に示すように3種の非対称LB膜を作製できるといわれている^{15,16}。アゾベンゼン誘導体1を用いてヘテロY型、Z型の非対称LB膜を作製し、これらの膜における非対称構造を評価した。

ヘテロY型膜は基板引き下げ時にアラキンを基板引き上げ時にアゾベンゼン誘導体1を累積(ヘテロY型累積)、Z型膜は基板引き上げ時にのみアゾベンゼン誘導体1を累積(Z型累積)することにより作製した。測定用の試料には、Alを半透明に蒸着した石英基板上に各累積形式でアゾベンゼン誘導体1単分子層が30層となるように累積した後、さらにAlを半透明に蒸着したものをを用いた。

Fig. 5にヘテロY型膜に $3.2 \times 10^5 \text{Vcm}^{-1}$ の電界を印加した際のシュタルクスpekトル(実線)を示す。シュタルクスpekトルは吸収pekトルの一次微分($dD/d\lambda$)とよく対応しており、この信号がアゾベンゼン分子の非対称配向に由来した一次の効果であるこ

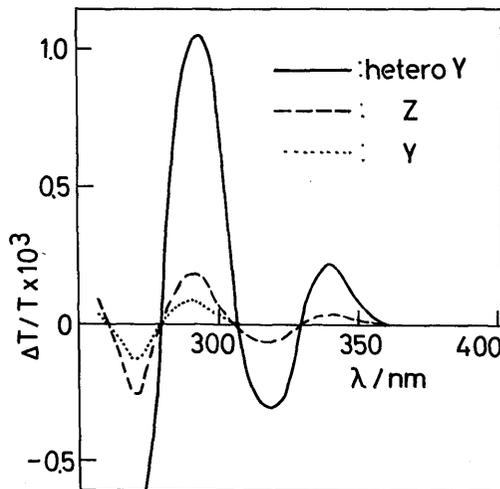


Fig. 6 Comparison of the Stark effect spectra for the hetero Y-type, the Z-type, and the Y-type deposition films of 1.

とがわかる。このpekトルからオーダーパラメータ $\langle \cos \theta \rangle$ を求めると、0.57となった。よって、累積形式通りにヘテロY型の膜構造が得られ、その中でアゾベンゼン分子は膜の法線方向からある程度傾いて非対称に配向していることが確認された。

次に、Z型膜の場合について示す。Fig. 6はZ型膜のシュタルクスpekトルをヘテロY型膜および対称な配向構造を持つY型膜のものと比較したものである。Z型膜の信号はヘテロY型膜の信号に比べて非常に小さい。また、 $\langle \cos \theta \rangle$ も0.10とY型膜の0.40と同程度の値であった(Table 1)。このことは、分子が非対称に配向するようにZ型の累積を行っても、累積後にはその非対称配向の大部分が失われることを示している。X線回折により長周期測定の結果、このZ型累積された膜において、実際には分子の反転によりY型膜の膜構造が形成されることが示された¹²⁾。

Table 1 Order parameter of the LB films of compound 1.

	$\Delta\mu_{\parallel}/\text{debye}$	$\Delta\mu/\text{debye}$	$\langle \cos \theta \rangle$
hetero Y	2.0		0.57
Z	0.35	3.5	0.10
Y	0.14		0.04

以上より、安定な非対称構造を有するLB膜を作製するにはヘテロY型累積が有効であると考えられる。また、必ずしも累積形式通りの非対称LB膜として得られない場合があることや、累積形式通りの非対称LB膜が得られた場合においてもその分子配向は模式図に示されるような理想的なものではないことから、その非対称構造の定量的評価が重要であることがわかる。

3.2 電場配向高分子薄膜

薄膜に非対称構造を導入する手法として、極性分子を電場により配向させる、いわゆるポーリングという手法がある。容易に非対称構造を有する薄膜を作製できる手法として注目され、その非線形光学効果について多くの研究がなされている⁸⁾⁻¹¹⁾。我々は、極性分子を分散した高分子薄膜におけるポーリング電場下の極性分子の電場配向挙動ならびにポーリング電場除去後の配向緩和挙動を、シュタルク効果の測定により *in situ* に調べた。試料としては、ITO 透明電極を有するガラス基板上にアゾベンゼン誘導体 2 を 5 wt% 程度分散したポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜 (厚さ 1 μm 程度) をスピコートし、さらに上部電極として Al を半透明に蒸着したものをを用いた。この電極はポーリング用およびシュタルク効果測定用を兼ねている。

ここで注意しなければならないのは、ポーリング電場下の測定において得られるシュタルク信号 $\Delta T/T$ は非対称配向に基づいた一次効果だけでなく、直流のポーリング電場に誘起される二次効果との重ね合わせとして得られるということである。よって、直流電場誘起のシュタルク信号を別途測定した二次効果の結果から概算し、実際の信号から差し引くことにより一次効果成分のみを抽出しオーダーパラメータを決定した。

まず、ポーリング電場印加時の極性分子の配向挙動を調べた。Fig. 7 にポーリング電場印加後の 178K, 298K, 377K の各温度におけるシュタルク信号 (吸収スペクトルの一次微分のピーク波長 533nm の値) の時間変化を示す。178K ではポーリング電場に誘起された二次のシュタルク信号のみが観測された。この温度では分子の運動は凍結されており分子配向は起こらないことがわかる。

ガラス転移温度 T_g に対応する 377K では、電界印加後すぐに信号は一定に達しており、極性分子 2 の配向は電界印加後すぐに終了することがわかる。高分子主鎖のミクロブラウン運動の起こるガラス転移温度以

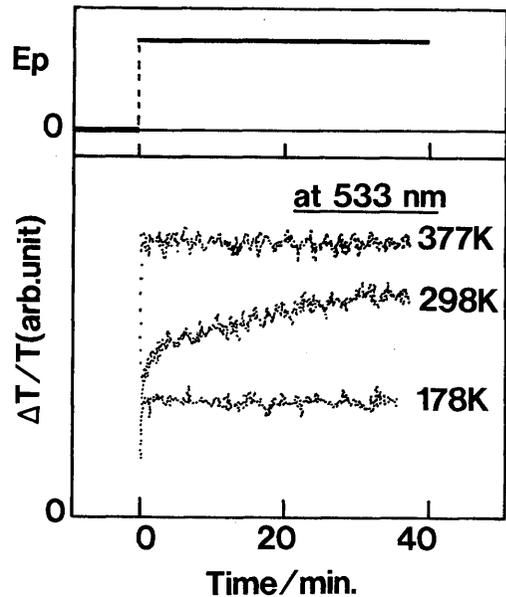


Fig. 7 Temporal profiles of the electroabsorption $\Delta T/T$ at 533 nm for an azo dye 2 in PMMA under poling field.

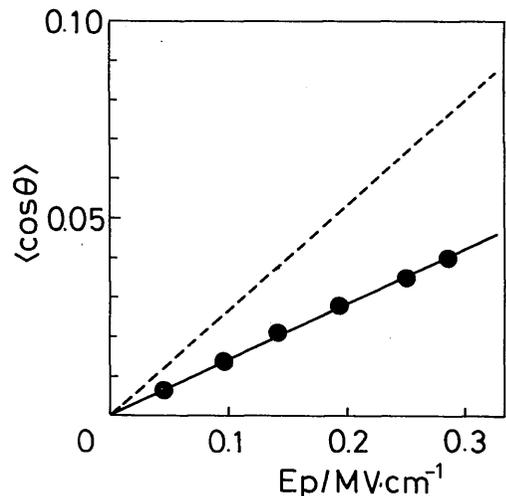


Fig. 8 The dependences of order parameter $\langle \cos \theta \rangle$ of an azo dye 2 in PMMA on poling field.

上では媒体高分子からの束縛が少なく、分散された極性分子は自由に配向できるものと考えられる。また、室温付近の 298K では、電界印加直後に二次効果に基づいた信号が観測され、その後徐々に信号が増加して

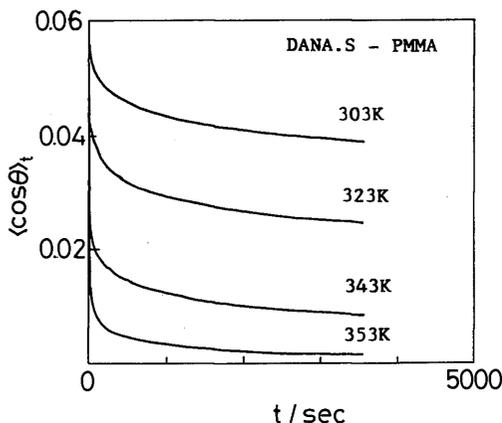


Fig. 9 Decay curves of order parameter $\langle \cos \theta \rangle_t$ for an azo dye 2 in PMMA.

いる。この温度領域では、高分子媒体の束縛を受けながらも分子は徐々に配向することが可能であることがわかる。

Fig. 8 に T_g 以上の 403K における極性分子 2 の配向のポーリング電場依存性を示す。相互作用のない自由な双極子の電場配向に関する理論によれば、配向度 $\langle \cos \theta \rangle$ があまり高くない場合そのオーダパラメータは

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\mu_g F p}{3kT} \quad (7)$$

で表される¹⁷⁾。ここで、 μ_g , F , p , k はそれぞれ基底状態の双極子能率、ポーリング電場、ボルツマン定数である。 $\langle \cos \theta \rangle$ は (7) 式から予想されるように電場に比例していることがわかる。またアゾベンゼン誘導体 2 の μ_g は構造の類似した 4-N, N'-dimethylamino-4'-nitro-azobenzene の値 8 debye と同程度であると仮定して計算した $\langle \cos \theta \rangle$ を図中に点線で示しているが、実測値はこの計算値の約 6 割程度であった。これらのことは、 T_g 以上の温度での極性分子の配向挙動を、相互作用のない自由な双極子として説明できることを示している。

次に、ポーリング電場が取り除かれた後の極性分子の配向緩和を調べた。Fig. 9 は T_g 以上の温度で $\langle \cos \theta \rangle = 0.055$ となるように配向させた試料をポーリング電場を印加したまま所定の温度まで冷却、ポーリング電場を取り除いたあとのオーダパラメータの時間変化を示したものである。 T_g 以下の温度でも極性分子の配向緩和が起こること、また温度が高いほどその配向緩和

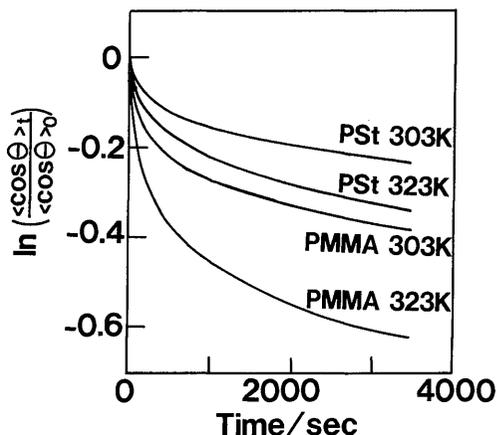


Fig. 10 Decay curves of order parameter $\langle \cos \theta \rangle_t$: PSt; an azo dye 2 doped in polystyrene, PMMA; an azo dye 2 doped in poly(methylmethacrylate).

は早くなることがわかる。

この配向緩和曲線を縦軸を $\langle \cos \theta \rangle$ の対数としていわゆる一次反応プロットしてみた。そのプロットは一つの直線では表されず、大ざっぱにポーリング電場を取り除いた直後の非常に早く緩和する成分と、その後のゆっくりと緩和していく成分との二つからなることが示された。このような配向緩和挙動は、高分子媒体中の自由体積の分布に関するものと考えられる。つまり極性分子の運動に対し十分な大きさの自由体積がある場合、極性分子の配向はすばやく緩和することができる。これに対し、十分に大きな自由体積がない場合、極性分子は高分子媒体に束縛され短時間には配向緩和できない。しかし、長い時間スケールにおいては高分子鎖の運動を伴いながら極性分子は動くことができ、配向が緩和するものと考えられる。すなわち、ポーリング電場除去直後の成分は高分子媒体に存在する自由体積を介した極性分子の早い緩和、長時間側の成分は高分子鎖全体の運動を伴った極性分子のゆっくりとした緩和に対応するものであろう。また試料温度が上がると、媒体中の自由体積が増大し急速に極性分子の配向が緩和するものと考えられる。

Fig. 10 は配向緩和に対する高分子媒体の効果を調べたものである。PSt はポリスチレンを示す。PSt の T_g は PMMA の T_g よりも約 15K 低いにもかかわらず 303K, 323K いずれにおいても PSt のほうが配向緩和が遅いことがわかる。これらの温度では高分子の主

鎖の運動は凍結されていることから、高分子側鎖の運動の違いが配向緩和挙動の違いをもたらしているものと考えられる。即ち、PMMAの場合において、側鎖の運動がより大きな自由体積を与え極性分子配向緩和が起こり易い状態にあるものと考えられる。

以上より、電場配向高分子薄膜において極性分子の配向は T_g 以上で相互作用のない自由な双極子として振舞うこと、またポーリング電場を取り除くと T_g 以下の室温においても配向は緩和してしまうこと、配向緩和は高分子媒体の分子構造に依存することなどが明らかとなった。

4. ま と め

本論文においてシュタルク効果が二次非線形光学材料、特に薄膜材料における非対称配向構造を評価する有効な手法になり得ることを示した。我々は、このシュタルク効果による配向構造評価法を用いて、高度の非対称構造を薄膜に導入する手法の確立、高効率の非線形光学機能を有する薄膜材料の開発について研究を進めている。

付 録. 二次のシュタルク効果を用いた励起状態と基底状態の双極子能率の差 $\Delta\mu$ の決定

励起状態と基底状態の双極子能率の差 $\Delta\mu$ は分子が等方的に分布している系における二次のシュタルク効果から求められる。ここでは試料として、測定対象の分子を分子分散した高分子薄膜を用いた。試料の作製法および測定系は二章、三章に述べた通りであり、正弦波電場を印加しその二倍の周波数に同期した信号を測定することにより二次の効果のみを測定した。この測定結果を以下のように解析することによって $\Delta\mu$ を得た。

W. Liptay により与えられた電場下の分子の吸収特性を表す式¹⁸⁾から以下の仮定をおくことにより、高分子分散膜における二次のシュタルク効果を表す式(A1)を得た。

仮定 1) 遷移モーメントの方向と $\Delta\mu$ および励起状態と基底状態との分極率の差 $\Delta\alpha$ の方向が一致している。

仮定 2) 遷移モーメントは電場に依存しない。

仮定 3) 測定のため印加される交流電場により高分子分散膜中の分子の配向は変化しない。

$$\frac{\Delta T(2\omega)}{T} = \frac{2.303}{10\sqrt{2}} F(\omega)^2 \left\{ \frac{(\Delta\mu)^2}{h^2 c^2} \right. \\ \left. (2\lambda^2 D + 4\lambda^3 \frac{dD}{d\lambda} + \lambda^4 \frac{d^2 D}{d\lambda^2}) \right. \\ \left. - \frac{5\Delta\alpha}{hc} (\lambda D + \lambda^2 \frac{dD}{d\lambda}) \right\} \quad (A1)$$

ここで $F(\omega)$ は周波数 ω の交流電場で Onsager の局所場補正をしたものである。この式を用いることにより二次のシュタルク効果の実測値から $\Delta\mu$, $\Delta\alpha$ を決定することができる。簡単には、 $2\lambda^2 D$, $4\lambda^3 (dD/d\lambda)$ が $\lambda^4 (d^2 D/d\lambda^2)$ に比べ小さく、また λD が $\lambda^2 (dD/d\lambda)$ に比べ小さく無視できることから、 $(dD/d\lambda) = 0$ の波長での $\Delta T/T$, $(d^2 D/d\lambda^2)$ の値および $(d^2 D/d\lambda^2) = 0$ の波長での $\Delta T/T$, $(dD/d\lambda)$ の値からそれぞれ $\Delta\mu$, $\Delta\alpha$ を決定できる。実際にいくつかの化合物について $\Delta\mu$ を決定した結果を **Table 2** に示した。

Table 2 $\Delta\mu$ determined from the second-order Stark effect.

compound	$\Delta\mu$ /debye
p-nitroaniline	8.7
4-N, N'-diethylamino-4'-nitro-azobenzene	13.9
Dispers Red	21.6
Dispers Orange	15.5

References

- 1) A. A. Bullman, R. L. Byer, D. Elmel, R. S. Feigelson, B. J. Feldman, L. G. Goldberg, N. Meuyuk, and C. J. Tang, *Appl. Opt.*, **26**(2), 224 (1987).
- 2) J. Zyss, *J. Mol. Electro.*, **1**, 25 (1985).
- 3) D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 690 (1984).
- 4) A. Dulcic, *Chem. Phys.*, **37**, 57 (1979).
- 5) J. L. Ouder, *J. Chem. Phys.*, **67**(2), 446 (1977).
- 6) R. H. Tredgold, M. C. J. Young, R. Jones, P. Hodge, P. Kolinsky, R. J. Jones, *Electron. Lett.*, **24**(6), 309 (1988).
- 7) L. Ledoux, D. Josse, P. Vidakovic, J. Zyss, R. A. Hann, P. F. Gordon, B. D. Bothwell, S. K. Gupta, S. Allen, P. Robin, E. Chastaing, and J. C. Dubois, *Europhys. Lett.*, **3**(7), 803 (1987).
- 8) K. D. Singer, M. G. Kuzyk, and J. E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**(6), 918 (1987).

- 9) C. Ye, T. J. Marks, J. Yang, and G. K. Wong, *Macromolecules*, **20**, 2322 (1987).
- 10) M. A. Motazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, and A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**(4), 733 (1989).
- 11) M. Eich, B. Reck, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and G. C. Bjorklund, *J. Appl. Phys.*, **66**(7), 324 (1989).
- 12) M. Era, M. Fukuda, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(11), L1809 (1987).
- 13) H. Mohri, M. Era, T. Tsutsui, and S. Saito, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **31**, 439 (1988).
- 14) L. M. Blinov, N. V. Dubinin, and S. G. Yudin, *Opt. Spectrosc.*, **56**(2), 173 (1984).
- 15) G. W. Smith, M. F. Daniel, J. W. Barton, and N. Ratcliffe, *Thin Solid Films*, **132**, 125 (1985).
- 16) L. M. Blinov, N. V. Dubinin, L. V. Mikhnev, and S. G. Yudin, *Thin Solid Films*, **120**, 161 (1984).
- 17) K. D. Singer, J. E. Sohn, and S. Lalama, *Appl. Phys. Lett.*, **49**(5), 248 (1986).
- 18) W. Liptay, "*Dipole Moments of Molecules in Excited States and the Effect of External Electric Fields on the Optical Absorption of Molecules in Solution*", in "*Modern Quantum Chemistry*", ed by O. Subabiglu, Academic Press, New York (1965), p. 45.