

非対称Langmuir-Blodgett膜の分子配向制御及び二次非線形光学効果

江良, 正直

<https://doi.org/10.11501/3064627>

出版情報：九州大学, 1992, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：

Langmuir-Blodgett膜の

非対称Langmuir-Blodgett膜の
分子配向制御及び二次非線形光学効果

三 友 正 臣

①

非対称Langmuir-Blodgett膜の
分子配向制御及び二次非線形光学効果

江良正直

目次

第1章 緒言	1
1.1 有機二次非線形光学材料の研究の現状	2
1.2 二次非線形光学材料としてのLangmuir-Blodgett膜	9
1.3 本研究の目的	12
参考文献	13
第2章 成膜分子の合成と分子超分極率の評価および 水面単分子膜における成膜性、分子配向性の評価	14
2.1 はじめに	15
2.2 成膜分子の選択と合成	16
2.3 分子超分極率 β の評価	22
2.4 水面単分子膜における成膜性、分子配向性の評価	29
2.5 まとめ	40
参考文献	41
第3章 非対称Langmuir-Blodgett膜の作製および 分子構造と二次非線形光学効果	42
3.1 はじめに	43
3.2 累積形式と非対称分子配向	44
3.3 非対称Langmuir-Blodgett膜における分子構造と二次非線形光学効果	54
3.4 まとめ	65
参考文献	66
第4章 分子混合による配向制御および高効率二次非線形光学効果発現	67
4.1 はじめに	68
4.2 2成分混合単分子膜における混合挙動と分子配向	69
4.3 分子混合による分子配向制御および高効率二次非線形光学効果発現	84
4.4 まとめ	90
参考文献	94

第5章 非対称Langmuir-Blodgett膜の導波路デバイス化	95
5.1 はじめに	96
5.2 フェニルピラジン誘導体非対称Langmuir-Blodgett膜の構造と 二次非線形光学効果の評価	97
5.3 フェニルピラジン誘導体非対称Langmuir-Blodgett膜を用いた 導波路デバイスの設計	105
5.4 まとめ	124
参考文献	125
第6章 総括	126
謝辞	130
付録1 シュタルク効果による基底状態と励起状態との双極子モーメントの差 $\Delta\mu$ の評価	131
付録2 第二次高調波発生による二次非線形光学定数 d_{ij} および分子配向の評価	133

第 1 章

緒言

1. 1 有機二次非線形光学材料の研究の現状

高速で大量の情報処理技術が求められつつある現在、光の高速応答性や波動性を用いた二次元的並列情報処理能力などを応用する情報処理システムの“オプトエレクトロニクス化”さらには“フォトニクス化”に関する研究が活発に行われている。この技術の中核的な材料となるのが、光を電気あるいは光を光により制御する機能を持つ非線形光学材料である。

非線形光学効果

一般に物質に電界が印加されたときに生じる分極 P は以下の式により表すことができる。

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \dots \dots \quad (1.1)$$

$\chi^{(1)}$ はいわゆる分極率で、ふつうの電界強度においてはこの項のみを考慮すれば良い。しかし、レーザなどの非常に強い電界が印加された際には、高次の非線形分極項の寄与が無視できなくなる。この非線形分極項が源となって発現される光学効果が非線形光学効果である。主に研究の対象となっているのは非線形分極に寄与の大きい電界の二次および三次に比例する項についてである。この非線形分極を表す比例係数 $\chi^{(2)}$ および $\chi^{(3)}$ をそれぞれ二次あるいは三次の非線形感受率といい、それぞれの感受率に基づいた効果を二次非線形光学効果あるいは三次非線形光学効果という。

ここで、異なる角周波数を有する2つの光電界

$$E = E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t \quad (1.2)$$

を物質に印加した場合を考える。式(1.2)を式(1.1)に代入すると、右辺の第2項から $\omega_1 \pm \omega_2$ の周波数成分が得られることがわかる。これは光混合(Wave Mixing)と呼ばれる二次非線形光学効果である。また、 $\omega_1 = \omega_2$ の場合には二倍の周波数成分が得られる第二次高調波発生(Second-Harmonic Generation, SHG)あるいは $\omega = 0$ となる光整流(Optical Rectification)といった現象が見られることになる。この他にも二次非線形光学効果としては、光混合の逆過程である光パラメトリック発振(Optical Parametric Oscillation)や屈折率が電界強度の一次に比例して変化するポッケルス効果がある。また、三次非線形光学効果については3つの光電界($\omega_1, \omega_2, \omega_3$)による非線形効果を考えることになり、第3次高調波発生や光カー効果などより多様な非線形光学効果が得られる。これらの非線形光学効果を用いた応用例をTable 1.1に示している。¹⁾二次効果を用いた応用としては、波長変換(SHG,

Wave Mixing)、ポッケルス効果を用いた波長変換素子、光スイッチ、光変調器に関する研究が精力的に行われている。

Table 1.1 Various nonlinear optical effects and their applications.

Order	Susceptibility	Optical Effects	Applications
1	$\chi^{(1)}$	linear dispersion	optical fiber
2	$\chi^{(2)}$	second-harmonic generation SHG ($\omega + \omega \rightarrow 2\omega$)	frequency doubler
		optical rectification ($\omega - \omega \rightarrow 0$)	DC-field generator
		wave mixing ($\omega_1 \pm \omega_2 \rightarrow \omega_3$)	frequency convertor
		optical parametric oscillation ($\omega_3 \rightarrow \omega_1 \pm \omega_2$)	amplifier, sensor
		Pockels effect ($\omega + 0 \rightarrow \omega$)	electro-optical modulator
3	$\chi^{(3)}$	third-harmonic generation THG ($\omega + \omega + \omega \rightarrow 3\omega$)	frequency tripler
		DC-SHG ($\omega + \omega + 0 \rightarrow 2\omega$)	hyperpolarization measurement
		Kerr effect ($\omega + 0 + 0 \rightarrow \omega$)	switch
		optical Kerr effect ($\omega + \omega - \omega \rightarrow \omega$)	switch, memory, phologram
		wave mixing ($\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 \rightarrow \omega_4$)	Raman scattering

非線形光学材料としての有機物

二次非線形光学材料に関する研究は、無機材料ではレーザが発明された 1960年代初頭から行われてきた。²⁾ 有機材料に関する研究もほぼ同時期からなされてきたが、近年、特に盛んに行われるようになってきている。^{3, 4)} それは以下の点から有機材料が無機材料を凌駕する可能性を有していることが示されたからである。^{1, 5)}

- 1) 有機材料の非線形性は、分子内の π 電子に起因しており早い応答性や高い破壊しきい値を有する。非共鳴領域においてはフェムト秒オーダーの応答速度および GW/cm^2 オーダーの破壊しきい値が期待できる。これに対し、無機強誘電体材料では、原子、イオン間の格子結合に関わる電子が光に応答するため、分極に伴う格子振動が避けられず、破壊しきい値は MW/cm^2 オーダーである。また、半導体材料では高い非線形感受率を示すものの、その非線形応答の起源となる励起子等の緩和時間に制限され高速応答が期待できない。
- 2) 多様な分子設計が可能であり、非常に高い性能を有する分子が得られる可能性を有する。
- 3) 材料化の手法に多様性がある。単結晶化だけでなく、高分子化、蒸着法等といった種々の方法で材料化することができる。

研究の現状

二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ は3階のテンソル量であり、反転中心対称を持たない材料であることが二次非線形光学効果を発現するための必要不可欠な条件である。よって、有機材料において高い $\chi^{(2)}$ を得るためには、以下のことが重要となる。

- 1) 分子としての非線形分極性すなわち分子超分極率 β を大きくする(分子レベルの非対称性)。

- 2) 1)の分子を分子集合体において非対称に配向させる(マクロな非対称性)。

これまでの研究から、分子超分極率 β に関しては長い π 共役系の両端に電子受容基、電子供与基を導入するという基本概念をもとにその設計指針はほぼ明らかにされている。⁶⁾ 高い二次非線形光学効果を有する有機材料を実現する上で最も重要な課題となっているのは、マクロな非対称性を実現させることである。

これまで有機材料の研究は主に単結晶材料において行われてきた。特に粉末法という簡便な評価法を用い、膨大な数の物質に関し二次非線形光学効果が評価されている。その結果、以下に示すようなマクロな非対称性を実現するためのいくつかの方針が得られている。^{7, 8)}

- 1) バルキーな置換基を導入し分子の形を非対称にする。
- 2) 不斉炭素を導入する。不斉炭素を有する分子は必ず非対称に分子が配列した結晶系となる。
- 3) 水素結合を導入する。水素結合を形成するような方向に分子配向が強調される。
- 4) 電子受容基、供与基だけでなく、分子全体の極性を小さくするように極性基を導入する。

これらの手法により得られた材料の例を示すと、MNA (1による)、尿素 (3による)、NPP (1,2による)、POM (1,4による) などがあり (Fig.1.1)、その二次非線形感受率の値も Table 1.2 に示すように無機材料を越えるものが得られている。しかしながら、分子が非対称に配列し高い光非線形性を発現するかどうかを分子構造の段階で判断することは今のところ難しく、上述の方針はあくまでもその確率を高めるためのものでしかない。現在においても、新規に高い光非線形性を有する単結晶材料を得るためには膨大な数の物質のスクリーニングが必要なのが実状である。

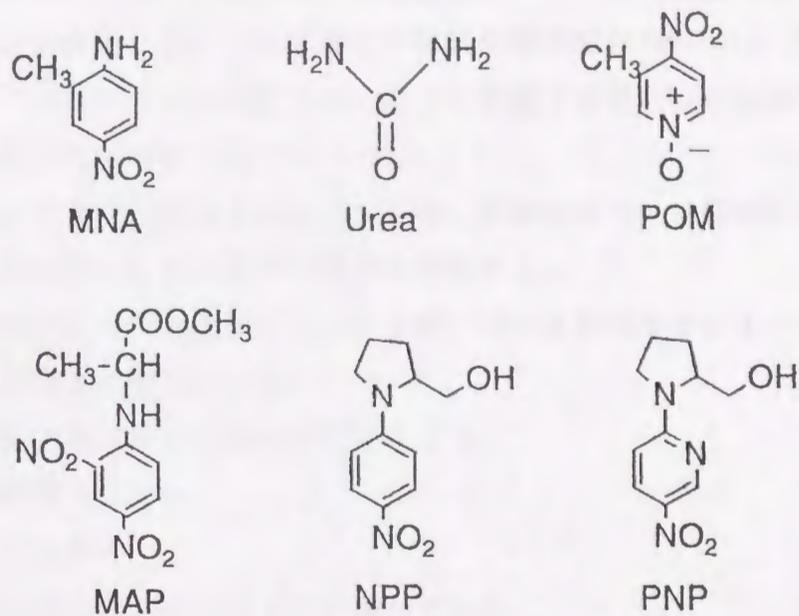


Fig.1.1 Molecular structures of nonlinear organic materials which possess high optical nonlinearity in single crystal.

Table 1.2 Comparison of second-order susceptibilities $\chi^{(2)}$.

Compounds	$\chi^{(2)}$ (10^{-9} esu)
SiO ₂	$\chi_{111}^{(2)} = 1.60$
KDP	$\chi_{133}^{(2)} = 2.08$
LiNbO ₃	$\chi_{333}^{(2)} = 146$
Urea	$\chi_{123}^{(2)} = 7.2$
MNA	$\chi_{111}^{(2)} = 800$
POM	$\chi_{123}^{(2)} = 28.0$
NPP	$\chi_{111}^{(2)} = 262$
	$\chi_{222}^{(2)} = 97.6$
	$\chi_{123}^{(2)} = 28.1$

単結晶材料における非対称分子配向は、分子自身の特性にのみ依存して発現されたが、これとは対照的に外場を用いて積極的に分子を非対称配向させようという試みもなされている。この代表的な材料が電場配向(ポーリング)高分子薄膜である。^{4), 9-12)} ポーリング薄膜では、以下の手順で容易にしかも確実に非対称分子配向を実現することができる (Fig.1.2)。

- 1) 高分子に大きな β を有する分子を分散した薄膜あるいは側鎖に大きな β を有する発色団を導入した高分子の薄膜を作製する。
- 2) 薄膜の温度をガラス転移点以上に上げ、コロナ放電などにより高電界を印加し分子を非対称に配向させる。
- 3) 薄膜の温度を下げ分子配向を固定化する。

この材料の特徴としては、

- ・ 作製法が簡単。
- ・ 導波路化が容易であり素子化に適している。
- ・ 電界強度により分子配向を制御できこれにより二次非線形感受率のテンソル成分の値や制御が可能である。
- ・ ポリマーブレンドやコポリマー化などにより光学定数などの物性値を幅広く制御でき、目的に応じきめ細かく材料設計できる可能性を持つ。

といったことが挙げられる。これまでに、無機の代表的な材料である LiNbO_3 と同程度の非線形感受率を有する薄膜も得られてきている。¹²⁾ しかし残念なことに、配向電場を除いた後にその分子配向が緩和してしまうといった問題点を有している。この問題点を解決すれば非常に有望な材料といえる。

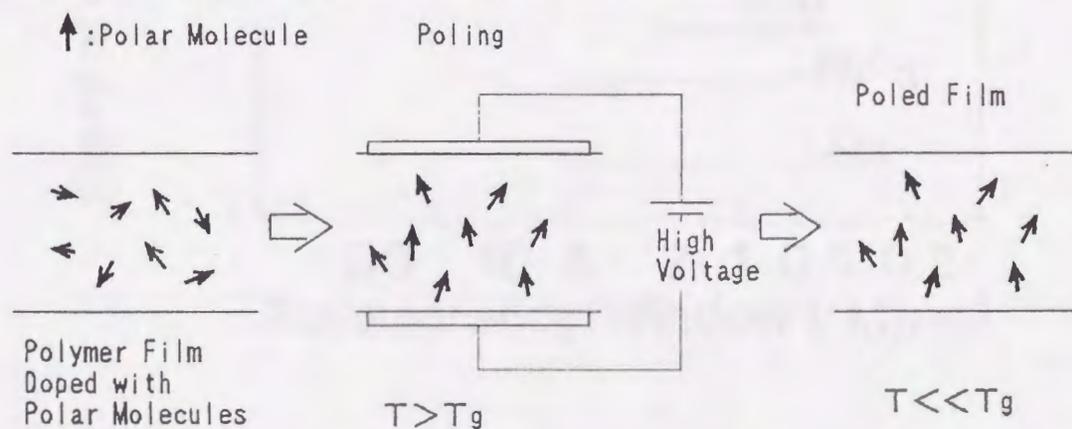


Fig.1.2 Fabrication procedure of poled polymer film.

これ以外に、積極的に分子を非対称に配向させる手法として本研究のテーマである Langmuir-Blodgett法があるが、これは次の節で詳しく説明する。最後に、これまでに得られている二次非線形光学材料の代表的なものの性能を、第二次高調波発生に関する性能指数 $d_{ij}^2/n^2(\omega)n(2\omega)$ で比較した図をFig.1.3に示す。ここで、 d_{ij} は二次非線形光学定数で $d_{ij} = \chi_{ijk}^{(2)}/2$ である。 $n(\omega)$ 、 $n(2\omega)$ はそれぞれ基本波および高調波に対する屈折率である。

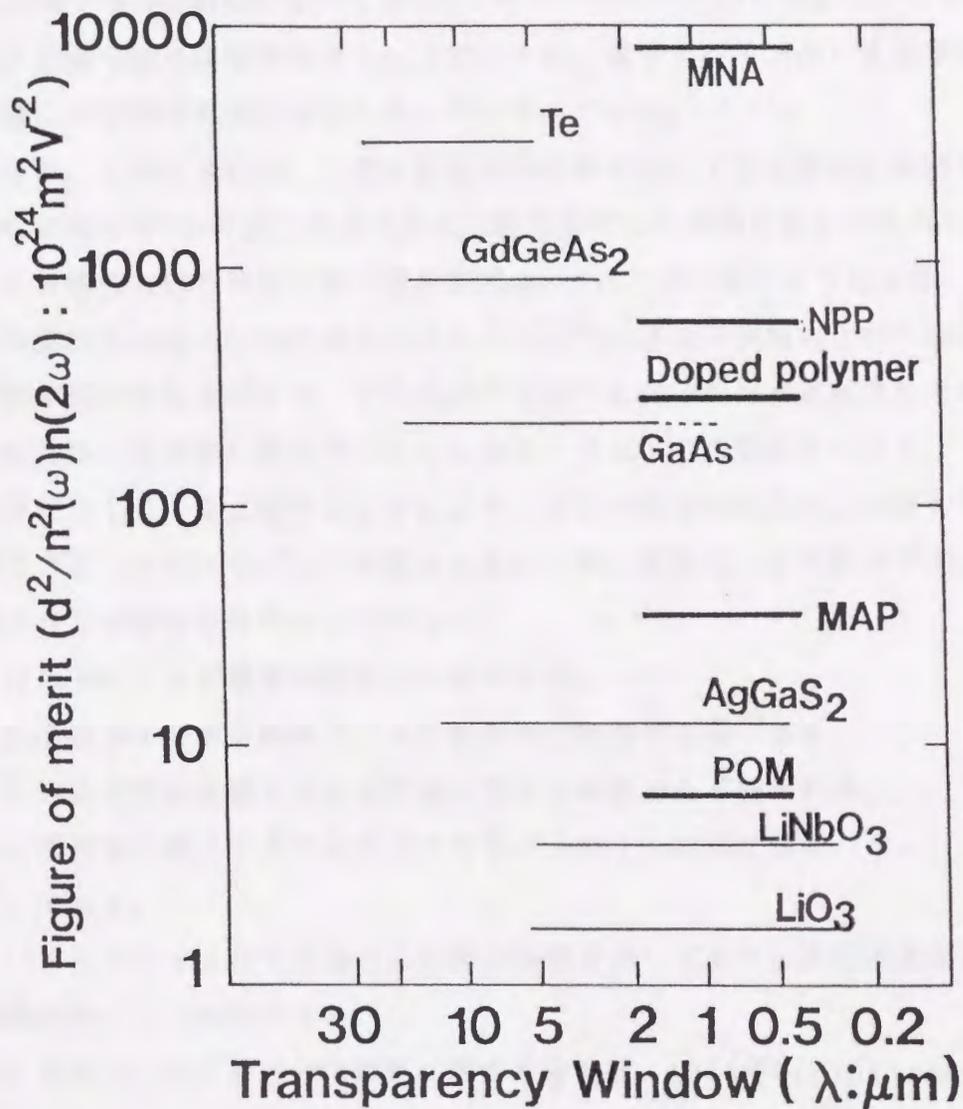


Fig.1.3 Figure of merit for various nonlinear materials. MNA, NPP, MAP and POM are abbreviation for organic molecules shown in Fig.1.1.

1. 2 二次非線形光学材料としての Langmuir-Blodgett膜

親水基と水に溶け込まないだけの疎水基（一般にはアルキル基）を有する分子（両親媒性分子）を水面上に展開し表面圧をかけると、分子は親水基を水面に疎水基を気相に向けるように配向し厚さが分子1つに相当する膜（単分子膜）が形成される。この単分子膜を形成させた水面へ基板を浸せきさせることにより、単分子膜を基板上に一層ずつ移し取ることができる（Fig.1.4）。この様にして作製される膜を累積膜あるいはLangmuir-Blodgett膜（以下LB膜）と呼び、この薄膜作製法をLangmuir-Blodgett法（以下LB法）と呼ぶ。近年、このLB法は分子レベルで凝集状態を制御可能な薄膜作製法として注目され、電子デバイスから生化学関係まで非常に幅広い分野で研究がなされるようになってきている。¹³⁻¹⁵⁾

また、このLB法は、二次非線形光学材料において最も重要な課題であった'マクロナ非対称性'を容易に達成できる可能性を有した薄膜作製法でもある。

LB法における単分子膜の累積形式は、Fig.1.5に示すようにX型、Y型、Z型の3種類に分けることができる。XおよびZ型は基板下降時および上昇時にのみ単分子膜が累積される場合で、この累積形式通りに分子配向が達成されれば分子は膜の法線方向に非対称に配向することになる。またY型の膜においても、1層ずつ交互に異なった分子を累積することにより、分子が非対称に配向した膜を作製することができる。このようにして作製される非対称LB膜は、非対称分子配向を容易に実現できる可能性を有するだけでなく、

- 1) 分子レベルで膜厚の制御が可能である。
- 2) 成膜分子の重金属塩化により屈折率の制御が可能である。
- 3) 常に基板の法線方向に光学軸を有する薄膜として得られる。
- 4) 重合基を導入することによりリソグラフィ技術によるパターンニングが可能である。

といったデバイス化する場合に有用な特徴を有しており、非線形光学材料、特に導波路材料として期待できる。

LB膜の二次非線形光学効果に関する研究は、1984年O. A. Aktsipetrovにより4-octadecyloxy-4'-nitro-azobenzeneの単分子膜においてはじめて第二次高調波発生が確認されて以来、¹⁶⁾アメリカではI. R. GirlingらGEのグループ、フランスではJ. ZyssらCentre National d'Etudes des Telecommunicationsのグループ、イギリスではG. G. RobertsらOxford Univ.のグループ等を中心に進められてきた。¹⁷⁻²¹⁾しかし、これらの研究の多くは、分子超分極率の大きな発色団を導入した成膜分子を用

いて非対称LB膜を作製し、その二次非線形光学効果を評価しただけの段階にとどまっております。積極的に分子設計や材料設計を行う試みはなされていません。また、実際に応用できるだけの物質も見いだされていないのが現状です。

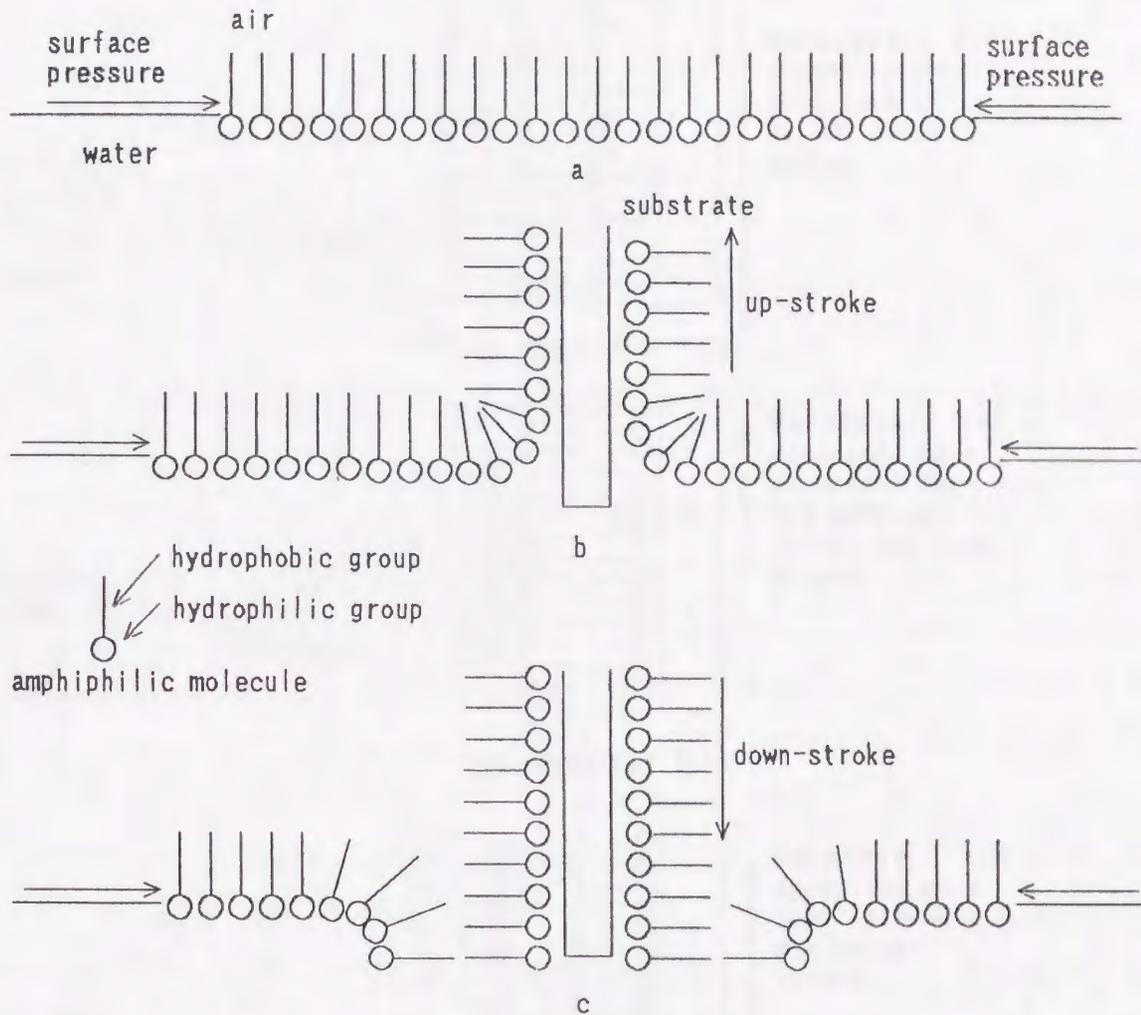


Fig.1.4 Formation of monolayer at the air-water interface (a) and transferring the monolayer on substrate by the Langmuir-Blodgett technique (b and c).

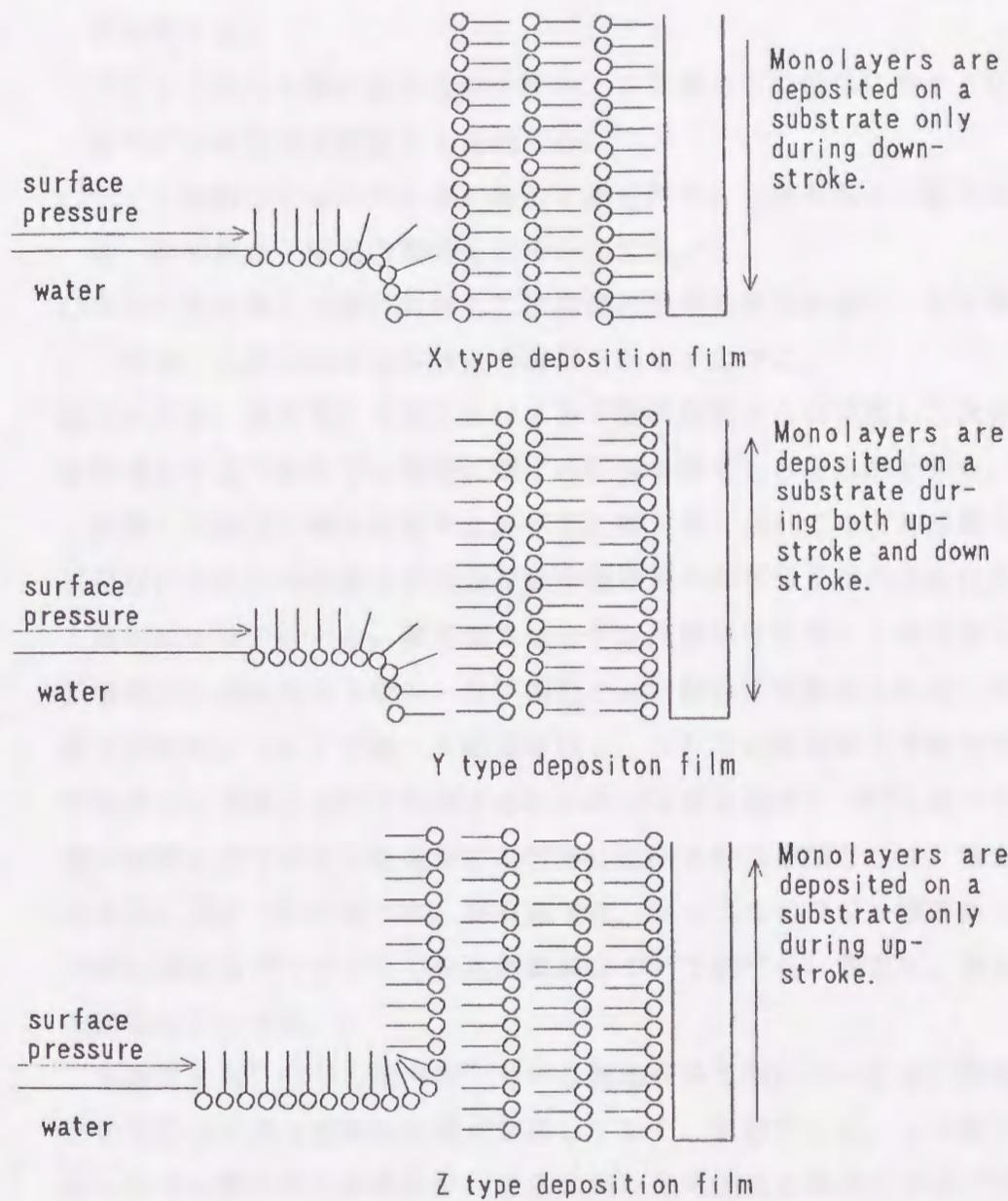


Fig.1.5 Deposition of three typical Langmuir-Blodgett films.

1. 3 本研究の目的

LB膜は、単に非対称分子配向を容易に実現可能であるだけでなく、気水界面という場により分子配向の規制された単分子膜を経由して薄膜が作製されるため、分子配向制御に関する情報を得やすい系であるといえる。そして、このことが他の非線形光学材料と比べた際のLB膜の最も特徴的な点であると考えられる。

本研究では、

- これまでのLB膜における分子配向と分子構造との関係に関する研究成果に基づきモデルとなる成膜分子を合成する。
- モデル成膜分子からなる非対称LB膜を作製し、非対称分子配向を評価し分子構造-非対称分子配向の関係を明らかにする。
- さらに非対称LB膜における二次非線形光学効果を評価し、分子構造-非対称分子配向-二次非線形光学効果の関係を明らかにする。

以上により、非対称LB膜における分子配向制御さらには高い二次非線形光学効果を発現させるための分子設計に関する知見を得ることを目的とした。

最後に本論文の構成を簡単に述べる。第2章においてモデル成膜分子の選択と合成並びにこれらの成膜分子の分子超分極率や水面単分子膜の成膜性について評価した結果について述べる。第3章ではモデル成膜分子を用いて非対称LB膜を作製し、累積構造と非対称分子配向、分子構造と非対称分子配向さらには二次非線形光学効果との関係について評価した結果を示し、より高い非対称分子配向や二次非線形光学効果をLB膜において発現するための分子設計指針について述べる。第4章では、高い極性を有する分子を高度に非対称に配向させる手法として、独自に見いだした分子混合法について述べる。第5章では、フェニルピラジン誘導体LB膜を用いて実際に導波路デバイス化を試みた結果について述べる。最後に、第6章で以上の研究成果をまとめる。

本論文では”分子の配向性”という表現を多く用いているが、誤解をさけるため、ここでこの表現の意味を明確に定義しておく。本研究では、LB膜において法線方向へ分子を非対称に配向させ、二次非線形光学効果を発現させることを目的としている。このことから、”配向性”という表現は”LB膜の法線方向への分子の配向の度合い”を意味した表現として用いている。例えば、”配向性が高い”という場合には、”膜法線を基準とした分子の配向角が小さい”ことを意味している。

参考文献

- 1) D.J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 23, 690 (1985).
- 2) P.A. Franken and J.F. Ward, *Reviews of Modern Physics*, 35, 23 (1963).
- 3) P.M. Rentzepis and Y.H. Pao, *Appl. Phys. Lett.*, 5, 156 (1964).
- 4) D.C. Chemla and J. Zyss: 'Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules', Academic press, Orlando, 1987.
- 5) 中西八郎, 日本結晶成長学会誌, 16, 17 (1989).
- 6) J.L. Oudar, *J. Chem. Phys.*, 67, 446 (1977).
- 7) S.K. Kurtz and T.T. Perry, *J. Appl. Phys.*, 39, 3798 (1968).
- 8) J. Zyss, *J. Non-Crystalline Solids*, 47, 211 (1982).
- 9) K.D. Singer, J.E. Shon and S.J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.*, 49, 248 (1986).
- 10) T. Kobayashi: 'Nonlinear Optics and Semiconductors', Springer-Verlog, Heidelberg, 1989.
- 11) M. Eich, B. Reck, D.Y. Yoon, C.G. Willson and G.C. Bjorklund, *J. Appl. Phys.*, 66, 324 (1989).
- 12) D. Joungbauer, B. Reck, R. Twieg, D.Y. Yoon, C.G. Willson and J.D. Swalen, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 261 (1990).
- 13) H. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 10, 620 (1971).
- 14) R.H. Tredgold, *Rep. Prog. Phys.*, 50, 1669 (1987).
- 15) L.M. Blinov, *Russian Chemical Reviews*, 52, 713 (1983).
- 16) O.A. Aktsipetrov, N.N. Akhmediev, E.D. Mishina and V.R. Novak, *JETP Lett.*, 38, 535 (1983).
- 17) I.R. Girling, N.A. Cade, P.V. Kolinsky and C.M. Montgomery, *Electron. Lett.*, 21, 170 (1985).
- 18) I.R. Girling, P.V. Kolinsky, N.A. Cade, J.D. Earls and I.R. Peterson, *Opt. Commun.*, 55, 289 (1985).
- 19) I. Ledoux, D. Josse, P.V. Dakovic, J. Zyss, R.A. Hann, P.F. Gordon, B.D. Bothwell, S.K. Gupta, S. Allen, P. Robin, E. Chastaing and J.C. Buboiss, *Europhys. Lett.*, 3, 803 (1987).
- 20) I. Ledoux, D. Josse, P. Fremaux, J.-P. Piel, G. Post, J. Zyss, T. McLean, R.A. Hann, P.F. Gordon and S. Allen, *Thin Solid Films*, 160, 217 (1988).
- 21) G.G. Roberts, *Ferroelectrics*, 91, 21 (1989).

第 2 章
成膜分子の合成と分子超分極率の評価
および水面単分子膜における成膜性、
分子配向性の評価

2. 1 はじめに

高効率の二次非線形光学効果を発現するための分子設計に関する知見を得るため、これまでの分子超分極率やLB膜における発色団の配向制御に関する研究成果に基づき1)分子超分極率および2)分子配向性の2つの面から成膜分子の分子構造について考察を行った。その結果より、モデルとなる8種の成膜分子を選択、合成した。次に、これらの分子の分子としての性能を示す分子超分極率の値をTWO-LEVEL MODELを用いて評価した。最後に、LB膜を作製する上で基本となるこれら成膜分子の水面単分子膜の成膜性および配向性を、 π -A曲線、紫外可視吸収スペクトルから評価した。

2. 2 成膜分子の選択と合成

2. 2. 1 成膜分子の選択

LB膜を構成する単分子膜は常に非対称構造を有しており、その非対称性は特別な場合を除いて膜の法線方向にのみ存在する。よって、LB膜においても非対称性はもっぱら膜の法線方向に発現することになる。このことから分子超分極率 β のベクトル成分をより高く膜の法線方向へ配することが高効率二次非線形光学効果を発現する基本となる。ここでは、1)分子超分極率 2)成膜性、配向性の2つの面から分子構造について考えてみる。

まず分子超分極率 β について考えてみる。高い β 値を得る方針は既に明らかであり、長い共役構造の両端にそれぞれ強い電子供与基および電子受容基をもたせればよい。^{1, 2)}但し、 β 値を大きくすることは、同時に基底状態の双極子モーメントを大きくすることにもなり、そのため非対称構造を実現する上では好ましくない。すなわち、大きな双極子モーメントを有する分子はその双極子モーメント間に働く大きな斥力を打ち消すように配向し非対称性を失う傾向があるからである。また、この様な強い分子内電荷移動構造を有する分子は、その電子遷移に基づいた吸収が長波長側に伸びていくため光学材料として用いることのできる波長領域が狭められる、といった問題点も生じる。これらの点に注意することが重要である。

次に、配向性の点から具体的に分子構造について考えてみる。まず成膜分子の構成単位を考えてみると、それはアルキル鎖からなる疎水基、親水基そして機能を発現させるための電子供与基、電子受容基を備えた極性発色団およびそれらを結ぶコネクタからなる。この構成単位からなる成膜分子の基本構造は、Fig.2.1に示すように多様であり、発色団の構造やアルキル鎖の長さや数まで考慮すると極めて多数になる。この中で、極性発色団がその長軸方向に β を有する構造であることを考慮すると、分子長軸方向に β を有するよう分子設計すること、すなわち Fig.2.1 a, b, cのような分子構造とすることが最も適当であると考えられる。

我々の研究室では徐らを中心に、Fig.2.2に示すような一連のアゾベンゼン誘導体をモデル化合物として用い、LB膜における分子構造と分子配向との関係について研究を進めてきた。ここではその詳細には触れず結果だけをTable 2.1に示す。これから以下のことが結論されている。³⁾

- 1)アルキル長鎖が長いほど発色団は膜の法線方向に配向する傾向を持つ。
- 2)発色団は分子鎖中にあるより分子末端にある方が発色団は膜の法線方向に配向しやすい。

この結果より、本研究で用いる分子の基本構造としては発色団を分子末端に有する構造とした (Fig.2.1 c)。アルキル鎖長は、長い方が配向性を高める上で有利であるが機能を発現する発色団の濃度を下げることになる。しかし、あまり短いと配向性だけでなく単分子膜形成能まで低下してしまう。よって、典型的なLB膜形成分子である脂肪酸のアルキル鎖長が炭素数16~20であることから考え、アルキル鎖長は単分子膜を形成する上で十分な長さとして炭素数18とした。また合成を容易にするため発色団は親水部末端とし電子受容基が親水基をかね、電子供与基がアルキル鎖とのコネクターをかねる構造とした。

このようにして選択した分子をFig.2.3に示す。発色団としてはアゾベンゼン発色団を用いた、この発色団は共役系が長く十分に大きな β 値が期待できるだけでなく、長軸方向の遷移モーメントに起因した吸収がほぼ可視域に有るために分光学的手法により配向性などを評価し易いといった利点も有している。また、分子超分極率や極性を幅広く変化させるため、成膜分子は種々の電子受容基、供与基を有している。電子供与基としてはアルキルアミド基 (RCONH)、アルコキシ基 (RO)、アルキルアミノ基 (RNHあるいは R_2N)、電子受容基としてはカルボキシル基 (COOH)、スルホン酸アミド基 (SO_2NH_2)、ニトロ基 (NO_2) を用いた。電子供与性、電子受容性の強さは、 $RCONH < RO < RNH < R_2N$ 、 $SO_2NH_2 < COOH < NO_2$ の順に強くなっている。

まず、これらの成膜分子を用い、次の点に着目しながら分子構造と水面単分子膜の成膜性、分子配向性について考えていく。

- ・分子超分極率、極性の大きさ
- ・親水基の親水性の高さ (水面への付着力)
- ・アルキル鎖間の凝集力

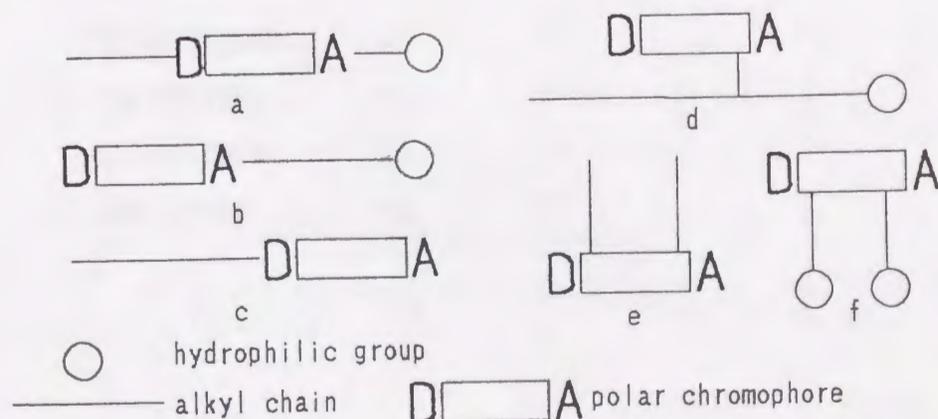


Fig.2.1 Schematic representation of various molecular structures of amphiphiles with a polar functional group.

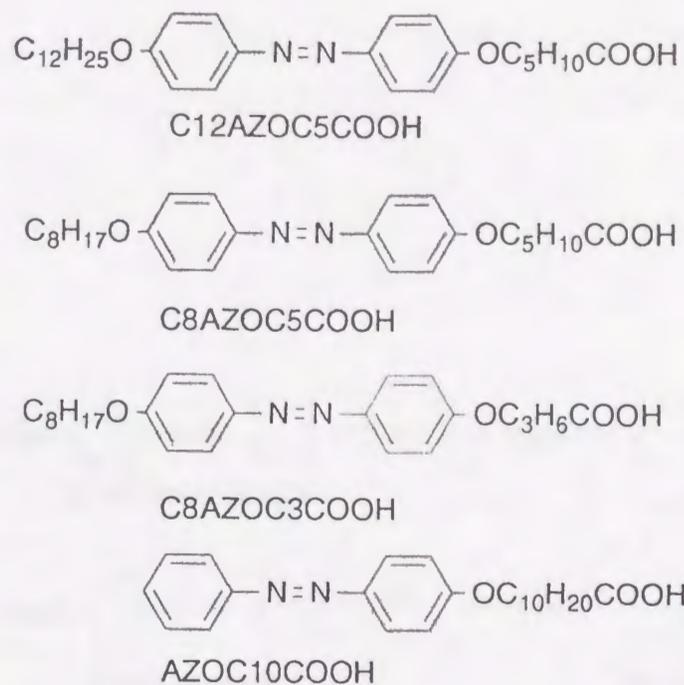


Fig.2.2 Molecular structures of azobenzene-linked amphiphiles which were used by X.Xu et al for the study on relation between molecular structure and molecular orientation in the LB films.

Table 2.1 Molecular orientation of azobenzene-linked amphiphiles in the LB films. ϕ is the angle between molecular long axis and film normal. θ is the angle between long axis of azobenzene chromophore and film normal.

molecule	$\phi / ^\circ$	$\theta / ^\circ$
C12AZOC5COOH	38	23
C8AZOC5COOH	42	31
C8AZOC3COOH	47	63
AZOC10COOH	58	30

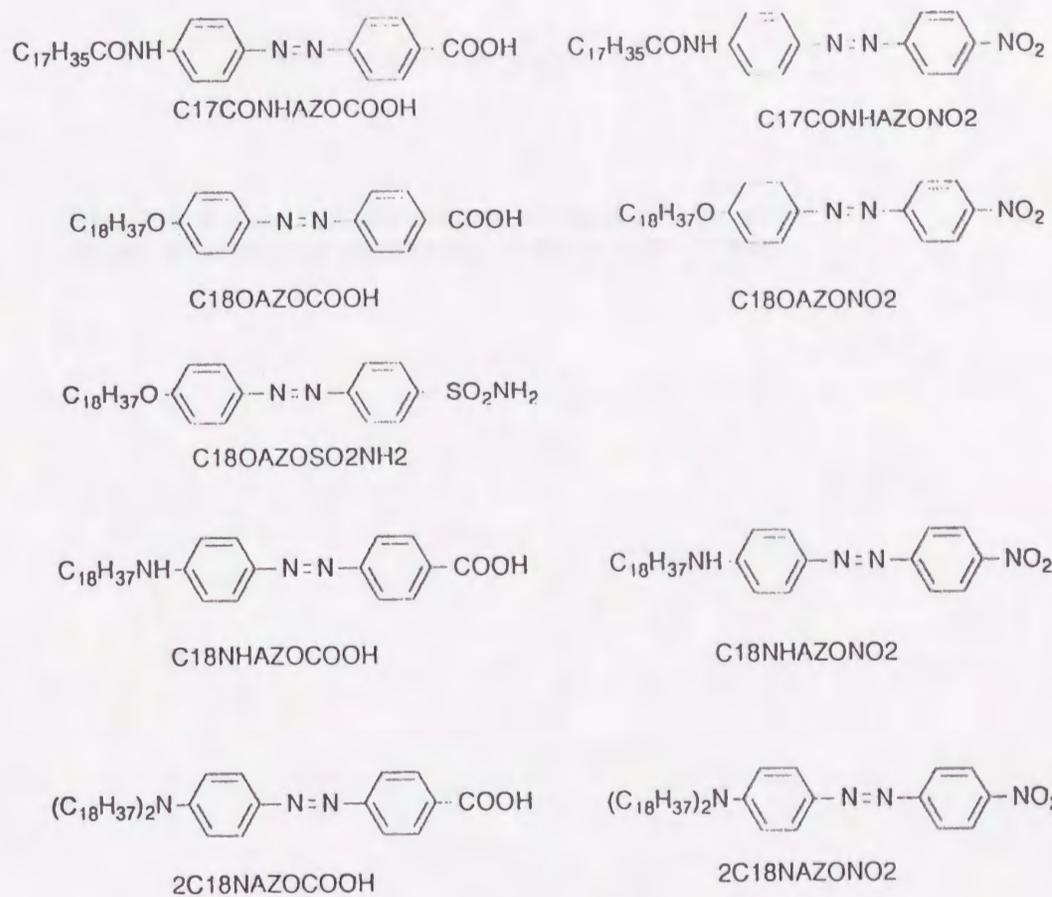


Fig.2.3 Molecular structures of azobenzene-linked amphiphiles employed in this study.

これらの成膜分子以外にもFig. 2.1のd)のように分子の主骨格にではなく側鎖として極性発色団を導入した分子 (Fig. 2.4) についても検討したが、この場合は発色団の配向の自由度が主骨格に導入されたものに比べて高く、あまり高い非対称分子配向が得られないことを確認している。⁴⁾

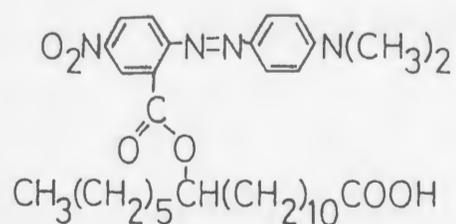
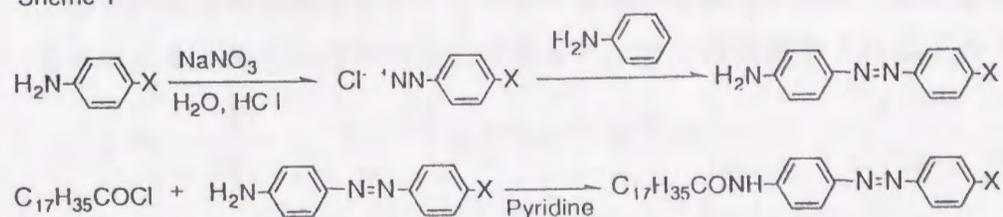


Fig.2.4 Molecular structure of amphiphile with polar azobenzene chromophore as a side group.

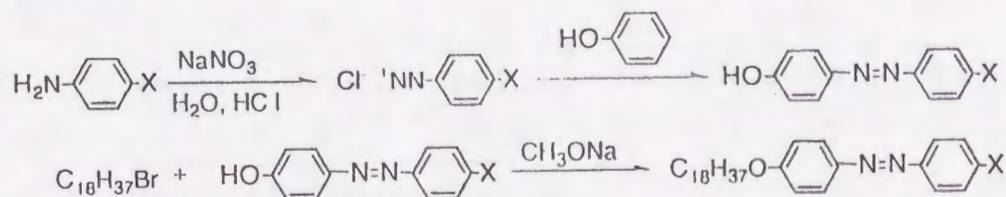
2. 2. 2 合成

Fig.2.5に合成スキームを示す。アミド結合あるいはエーテル結合を有する成膜分子は、それに対応したアミノアゾベンゼン、ヒドロキシアゾベンゼンを合成した後、ステアリン酸クロライドあるいはオクタデシルブロマイドと反応させ目的物を得た。アルキルアミノアゾベンゼン誘導体は、アルキルアミノベンゼンを合成した後、ピリジンを経たアゾカップリングにより目的物を得た。

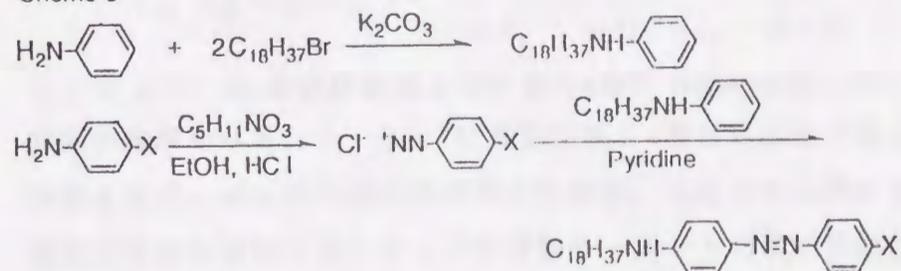
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

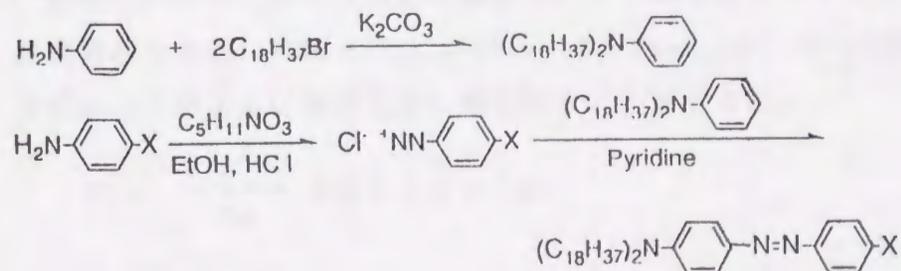


Fig.2.5 Synthesis schemes of azobenzene-linked amphiphiles.

2. 3 分子超分極率 β の評価

2. 3. 1 実験

分子超分極率 β を実験的に求めるには第二次高調波を電場下で測定する手法が一般に用いられるが、⁵⁾ここでは TWO-LEVEL MODEL から得られる β に関する式 (2-2) を用い、振動子強度 f 、励起状態と基底状態との双極子モーメントの差 $\Delta\mu$ 、励起エネルギー ΔE を実測することにより β 値を得た。

TWO-LEVEL MODEL^{6, 7)}

分子内電荷移動構造を有する分子では電荷移動方向の分子超分極率成分が支配的である。よってその方向のみを考えると、分子超分極率 β は以下のように表される。

$$\beta = -\frac{1}{2k^2} \sum_{n \neq n', \neq s} \left[\mu^{sn'} \mu^{n'n} \mu^{ns} \left[\frac{1}{(\omega_{n's} - \omega)(\omega_{ns} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n's} + \omega)(\omega_{ns} - \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n's} + 2\omega)(\omega_{ns} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n's} - \omega)(\omega_{ns} - 2\omega)} + \frac{1}{(\omega_{n's} + \omega)(\omega_{ns} + 2\omega)} + \frac{1}{(\omega_{n's} - \omega)(\omega_{ns} - 2\omega)} \right] + 2 \sum_n \left[\mu^{sn} \mu^{sn} \Delta\mu^n \frac{3\omega_{ns}^2}{(\omega_{ns}^2 - \omega^2)(\omega_{ns}^2 - 4\omega^2)} \right] \right] \quad (2-1)$$

ここで s, n', n は基底状態および n' 番目 n 番目の励起状態を表し、 μ^{ij} は i 状態と j 状態間の遷移モーメント、 $\Delta\mu^n$ は基底状態と n 番目の励起状態との双極子モーメントの差を表す。 ω は基本波の角周波数である。式は2つの項に分けられるが、前者は励起状態間の遷移を含んだ3つの遷移モーメントの積が係数となっており後者に比べ非常に小さい。よって前者を無視し、 β に最も寄与の大きい基底状態と第一励起状態のみを考慮し (TWO-LEVEL MODEL)、 $f = 2m\omega_{ns}\mu^2 / e^2k$ の関係式を用いると、上式は以下のように簡単な式に書き直すことができる。

$$\beta = \frac{3e^2k^2}{2m} f \Delta\mu \Delta E g(\omega) \quad (2-2)$$

$$g(\omega) = \frac{1}{[\Delta E^2 - (2k\omega)^2][\Delta E^2 - (k\omega)^2]} \quad (2-3)$$

ここで m は電子の質量である。この式からわかるように、振動子強度 f 、励起エネ

ルギー ΔE および $\Delta \mu$ を実測できれば β 値を求めることができる。

励起エネルギー ΔE および振動子強度 f の評価

励起エネルギー ΔE および振動子強度 f の値は溶液の吸収スペクトルを測定することにより得ることができる。 ΔE は吸収スペクトルのピーク波長から求めた。この際、吸収スペクトルに対する溶媒効果を避けるためヘキサンを溶媒として用いた、(但し、溶解度の著しく低かった C180AZOS02NH2ではクロロホルムを溶媒とした)。

f の評価においては全ての成膜分子においてクロロホルムを溶媒として用い吸収スペクトルを測定した。そのスペクトルから第一励起状態に対応する吸収のモル吸光係数 ϵ の面積分値を求め、以下の式から f 値を得た。

$$f = \frac{2303mc}{\pi N e^2} \int \epsilon d\nu = 4.319 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu \quad (2-4)$$

ここで、 N 、 c 、 ν はアボガドロ数、光速および光の振動数(単位 cm^{-1})である。

励起状態と基底状態との双極子モーメントの差 $\Delta \mu$ の評価

$\Delta \mu$ の値は二次のシュタルク効果の測定により求めた。^{8,9)} 試料としては、成膜分子を分子分散させた高分子薄膜を用いた。測定対象の分子をポリカーボネートに対し5wt%ほど加えたジクロロエタン溶液から、薄膜の厚さが $2 \mu\text{m}$ 程度になるようにITO基板上にスピコートした。さらにそのスピコート膜に上部電極としてアルミニウムを半透明に蒸着し、測定試料とした。この試料に1KHzの交流電界 $F(\omega_{AC})$ を印加し、印加電界に対し電気ベクトルが直交するように光を試料に照射した。そして、電界印加によって生じる二次のシュタルク効果に基づいた透過率変化の高調波成分 $\Delta T(2\omega_{AC})/T$ の波長スペクトルを測定し、以下の式より $\Delta \mu$ を求めた。

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

詳しい式の導出、測定系などは付録2および3章で述べている。

2. 3. 2 結果および考察

Fig.2.6に合成した8種の成膜分子のクロロホルム溶液の吸収スペクトルを示す。電子受容性および電子供与性のより高い置換基を有するものほど吸収ピーク波長が低エネルギー側にありその吸光係数が大きくなっていること、言いかえれば励起エネルギー ΔE が小さく振動子強度 f が大きくなっていることがわかる。

次に二次のシュタルク効果の測定を示す。Fig.2.7は例としてニトロ基を有する成膜分子2種についての測定結果を示したものである。 $\Delta T(2\omega_{Ac})/T$ スペクトルは、吸収スペクトルの二次微分スペクトルによく対応している。これは分子内電荷移動構造を有する分子は $\Delta\mu$ の値が大きく、(2-5)式の一次微分に比例する項が支配的な $\Delta\alpha$ よりも二次微分に比例する項が支配的な $\Delta\mu$ の $\Delta T(2\omega_{Ac})/T$ に対する寄与が大きくなるためである。

Table 2.2に実験結果より得られた ΔE 、 f 、 $\Delta\mu$ の値およびこれらの値から式(2-2)を用いて計算された基本波の波長 $1.064\mu m$ での β の値を示す。電子受容性、供与性の高い置換基を有する分子ほど ΔE は小さく、 f および $\Delta\mu$ は大きくなっている。式(2-2)からわかるように、 β の値は f 、 $\Delta\mu$ に比例し、 ΔE の小さなものほど β の波長依存性を表す $g(\omega)$ の値が大きくなるため、電子受容性、供与性の高い置換基を有する分子ほど β の値は大きい値となっている。

ここで一つ注意しなければならないことは、 β の値は波長依存性を持つということである。Fig.2.8に β 値の基本波波長依存性の計算結果を示しているが、いずれの分子においても、基本波波長が短波長になるに従い β の値が増大している。これは、基本波波長あるいは第二次高調波波長が吸収波長に近づくと $g(\omega)$ の項が急激に増大するためである(共鳴効果)。例えば、C180AZON02の β 値は $1.064\mu m$ では2C18NAZON02の約1/20の値であるが、半導体レーザーの波長域である $800nm$ での値は $146 \times 10^{-30} esu$ と2C18NAZON02の $1.064\mu m$ での値の1/3以上の値になる。 β の値が相対的に小さな分子でも、基本波波長あるいは高調波波長を吸収波長に近づけることにより、すなわち共鳴効果の利用により大きな二次非線形光学効果が期待できる。

最後に基底状態の双極子モーメント μ_0 と分子構造との関係について述べる。Table2.2にPPP法により計算したいくつかの成膜分子の基底状態での双極子モーメントの値を示している。この場合も、電子受容性、供与性の高い置換基を有するものほど大きくなっている。この双極子モーメント間に働く静電的な斥力は、LB膜において高い非対称配向を実現する上で大きな妨げとなる。この点が大きな β 値を有する分子を用いる際の問題点である。

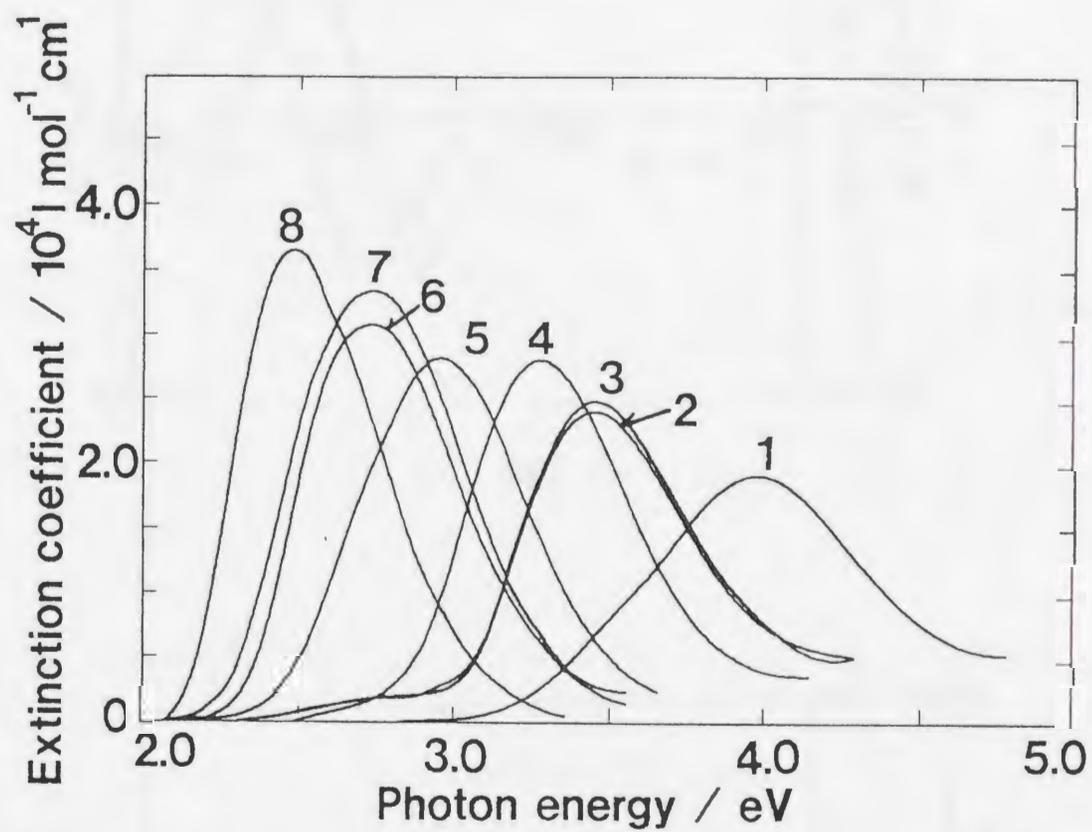
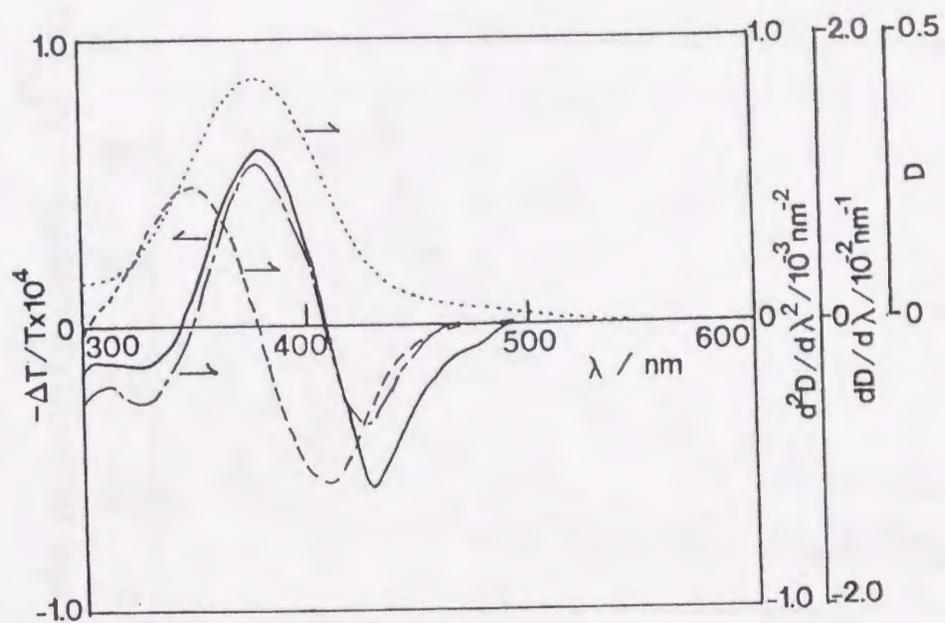
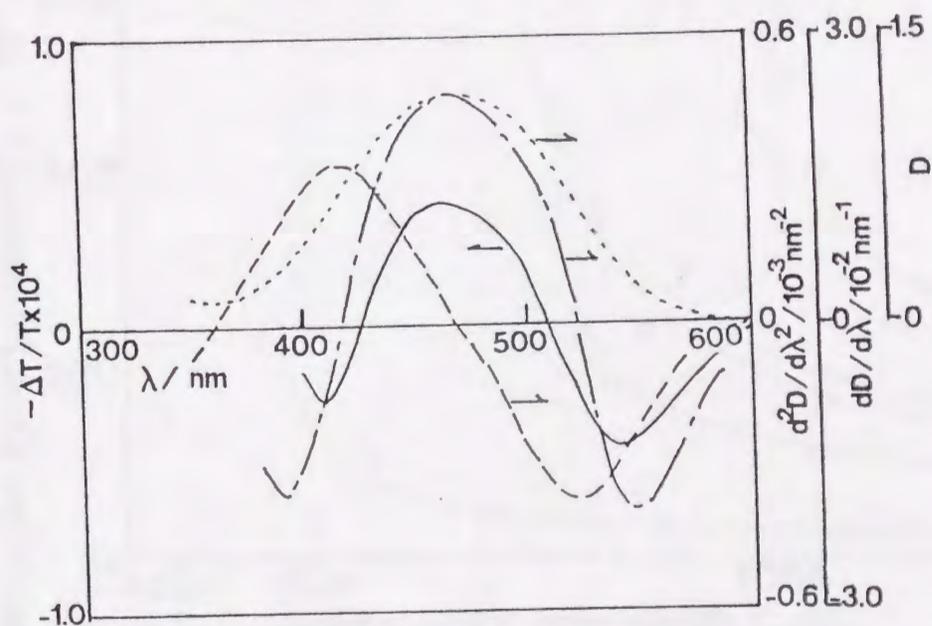


Fig.2.6 Absorption spectra of azobenzene-linked amphiphiles in chloroform:
 1; C18CNNHAZONO2, 2; C18OAZOSO2NH2, 3; C18OAZOCOOH, 4; C18OAZONO2,
 5; C18NHAZOCOOH, 6; C18NHAZONO2, 7; 2C18NAZOCOOH and 8; 2C18NAZONO2.

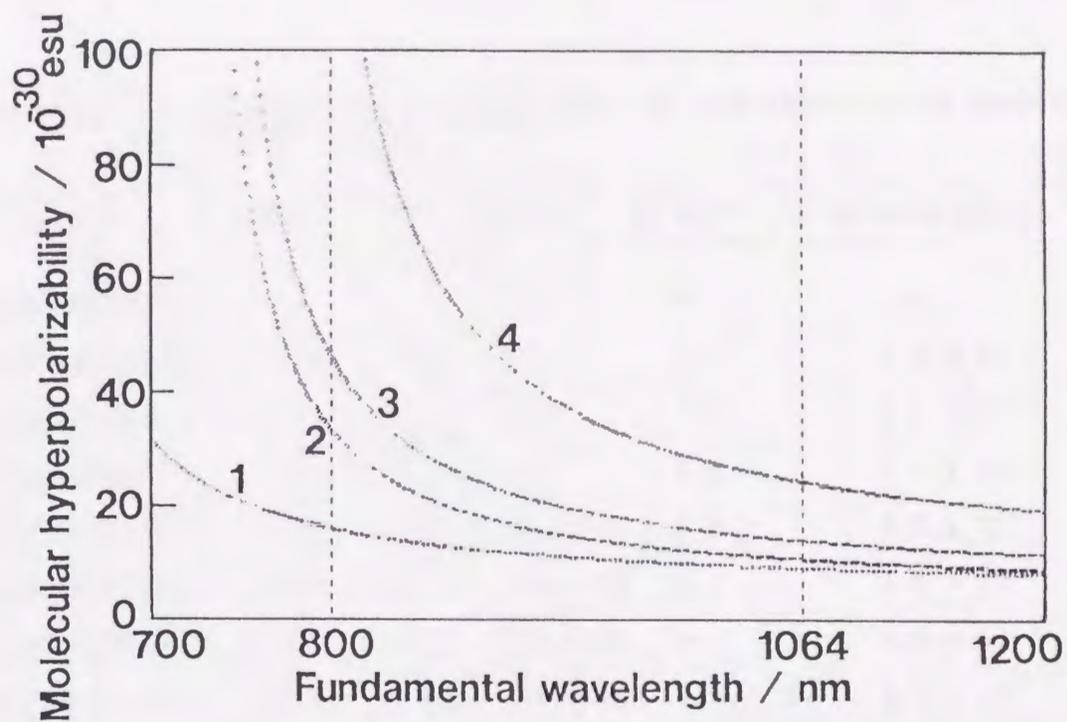


a)

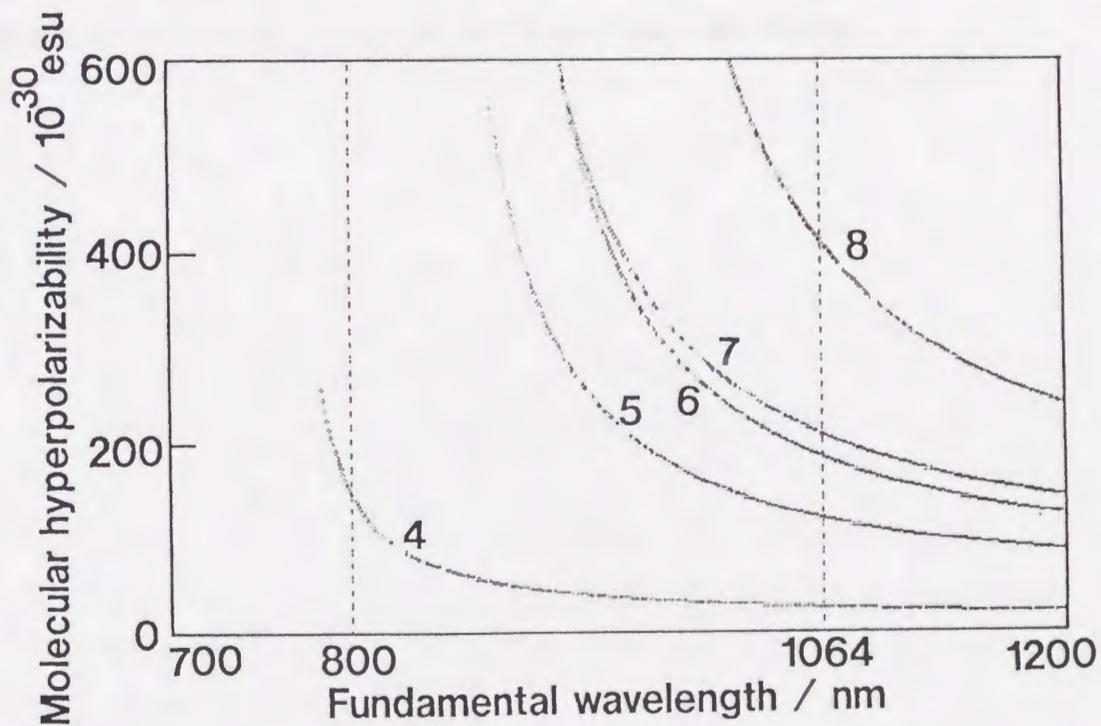


b)

Fig.2.7 Quadratic Stark effect spectra (solid line) of azobenzene-linked amphiphiles molecularly doped in poly(methyl metacrylate): a) C18OAZON02 and b) C18NHAZON02. Dotted lines, broken lines and dash-and dotted lines are absorption spectra and their first and second derivatives, respectively.



a)



b)

Fig.2.8 The wavelength dependencies of molecular hyperpolarizability of azobenzene-linked amphiphiles: 1; C18CNNHAZON02, 2; C180AZOS02NH2, 3; C180AZOC00H, 4; C180AZON02, 5; C18NHAZOC00H, 6; C18NHAZON02, 7; 2C18NAZOC00H and 8; 2C18NAZON02.

Table 2.2 Molecular hyperpolarizabilities of azobenzene-linked amphiphiles used in this study.

Sample	E _g (eV)	f	Δμ (D)	μ _s (D) ^{a)}	β at 1064 nm (10 ⁻³⁰ esu)
C18CONHAZON02	4.0	0.66	5.0	—	7.9
C18OAZOSO2NH2	3.45	0.57	3.5 ^{b)}	—	1.0 x 10
C18OAZOCO0H	3.43	0.57	4.5 ^{b)}	4.7	1.4 x 10
C18OAZON02	3.26	0.64	5.4	5.4	2.4 x 10
C18NHAZOCO0H	2.96	0.64	1.5 x 10	7.0	1.2 x 10 ²
2C18NAZOCO0H	2.87	0.66	1.8 x 10	8.1	1.9 x 10 ²
C18NHAZON02	2.90	0.76	1.9 x 10	—	2.1 x 10 ²
2C18NAZON02	2.70	0.80	2.0 x 10	1.2 x 10	4.1 x 10 ²

a) The values were calculated with the PPP method.

b) L.M. Blinov et al., Thin Solid Films, 120, 161 (1984).

2. 4 水面単分子膜における成膜性、分子配向性の評価

2. 4. 1 実験

π -A曲線による成膜性、配向性の評価

一般に水面単分子膜の状態は、一定温度における水面単分子膜にかけられる表面圧と分子一個が占める水面上の面積との関係（表面圧-面積等温曲線または π -A曲線）により評価される。Fig. 2.9に π -A曲線の測定系の模式図を示す。 π -A曲線の測定は、水面上に単分子膜を形成した後、バリエーで圧縮しながら表面圧を測定することにより行われる。表面圧はウィルヘルミ型表面張力計を用い水面の表面張力の減少量として測定される。この測定は、3次元で言えばシリンダーに物質を詰めてピストンで圧縮しながら体積と圧力との関係の評価していることに対応する。

Fig. 2.10に π -A曲線の典型的な例を示す。圧縮とともに単分子膜は気体状態(ab)から液体膨張膜(cd)液体凝縮膜(ef)へて固体膜(fg)と変化し、やがてある圧力（崩壊圧）において単分子膜が壊れ3次元結晶となる。これ以外にも、気体膜、液体膜のままで相転移を起こさない場合(ab', cd')や気体膜液体膜を経ずに直接固体膜(a'g)になる場合など分子によりさまざまな挙動を示す。この π -A曲線測定により、曲線の微係数（膨張係数）から単分子膜の固体、液体等の状態を知ることができる。さらに極限面積（各状態における曲線を表面圧0に外挿した際の面積）の値から分子の形状（分子断面積）を考慮することにより分子配向を推測することができる。

π -A曲線の測定

π -A曲線の測定には協和界面化学製HBM-AP型表面張力計を用いた。この装置はテフロンコートした水槽(1400x8000 mm深さ10mm)、圧力を印加するためのテフロンバーとその駆動装置およびウィルヘルミ型表面張力計からなる。操作手順を以下に述べる。

- 1) 水槽に超純水(抵抗値 17M Ω)あるいは超純水に所定の濃度の塩を加えたものを水面が盛り上がるように満たし、水面の汚染物質を水流ポンプ等により吸引し、水面を清浄にした。その後、テフロンバーを成膜分子を展開する水面の面積が800 cm²になる位置に取り付けた。
- 2) 成膜分子を10⁻³~10⁻⁴ M程度に溶かしたクロロホルム溶液から単分子膜を水面上に展開した。展開量は表面圧が発生しだす面積が約 300 cm²となる量とした。
- 3) 展開後溶媒が完全に蒸発するまで放置した後、テフロンバーを14 cm²/minの一定速度で圧縮し π -A曲線を測定した。

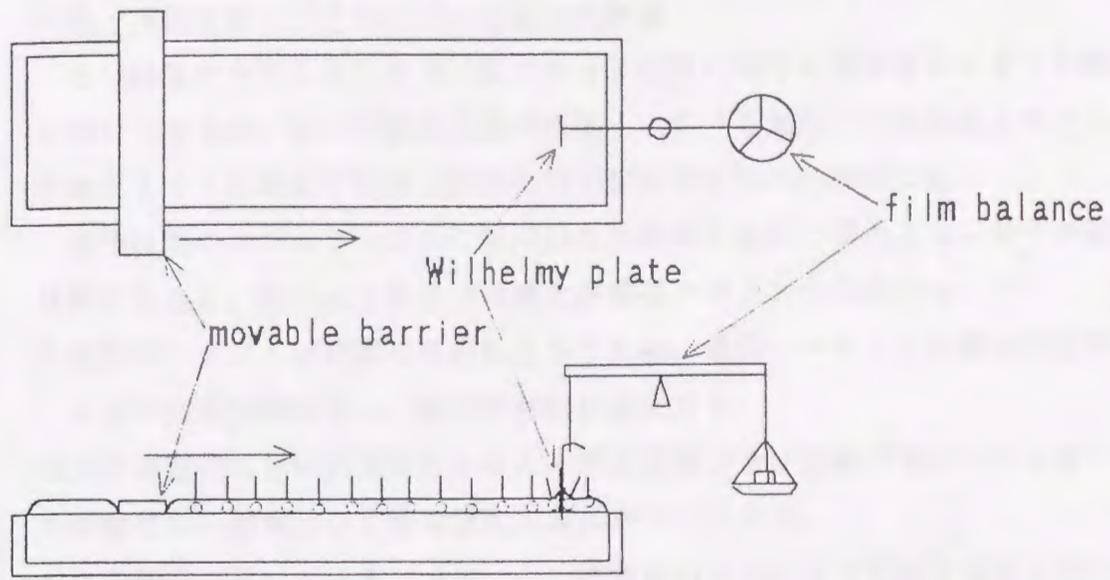


Fig.2.9 Surface pressure-area isotherm measurement system.

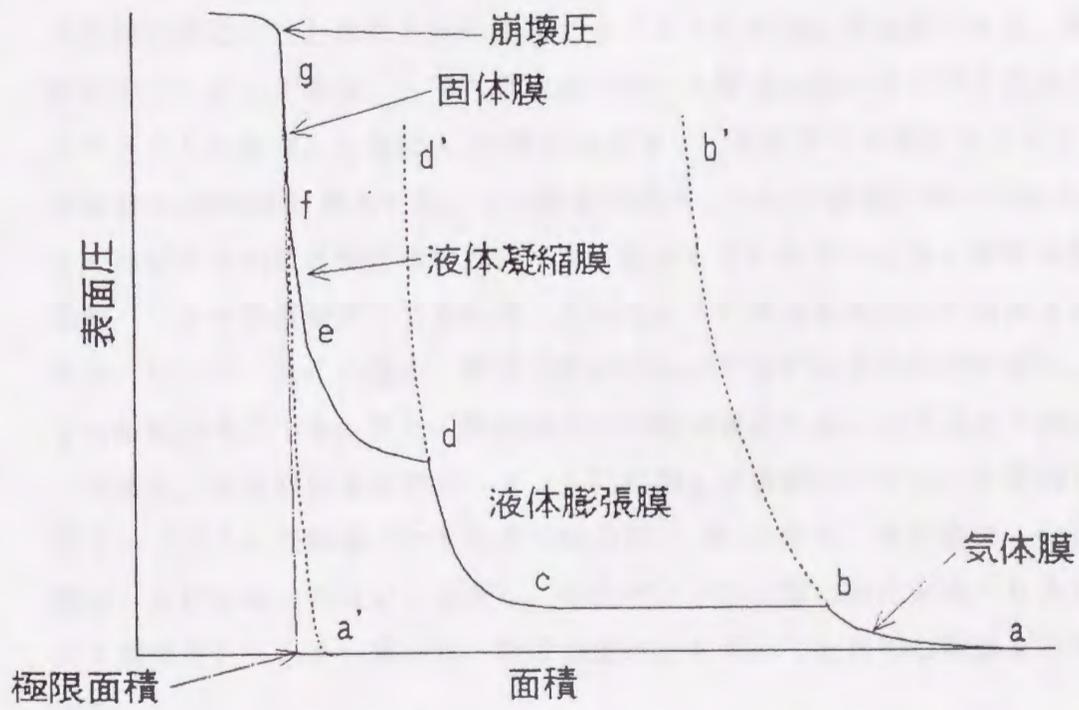


Fig.2.10 Surface pressure-area isotherms showing the various formation process of monolayer at the air-water interface.

紫外・可視吸収スペクトルによる配向の評価

π -A曲線から得られる単分子膜での分子配向に関する情報はあくまでも間接的なものでしかない。そこで単分子膜の水面上における紫外・可視吸収スペクトルを直接測定することにより単分子膜内の分子配向を定性的に評価した。

溶液状態のようにランダムに配向した状態から単分子膜のように分子が配列した状態になると、次のような2つの変化が吸収スペクトルに現れる。¹¹⁾

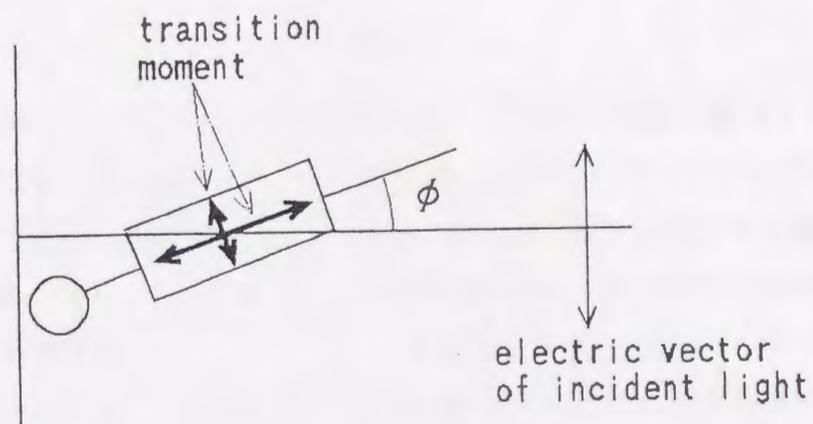
- 1) 遷移モーメントが特定の方向にそろうため、遷移モーメントの測定光の電気ベクトル方向成分が変化し、吸収の強度が変化する。
- 2) 分子が配列し互に相互作用するため基底状態および励起状態のエネルギーレベルが変化し、結果として吸収極大の波長がシフトする。

この研究で用いているアゾベンゼン誘導体のように分子長軸方向およびそれと垂直方向に遷移モーメントを有する分子においては、次のような考えにより定性的に分子の配向性を知ることができる。

まず吸収強度の変化に関して考えてみる。Fig. 2.11に示すようにアゾベンゼン誘導体が単分子膜内で法線方向に配向したと考える。このアゾベンゼン誘導体には分子長軸方向とそれと垂直方向の遷移モーメントに起因した吸収がある。膜に垂直に測定光を入射した場合、分子の膜法線方向への配向が高いほど分子長軸方向の遷移モーメントに起因した吸収 A_L の強度は低下し、垂直方向の遷移モーメントに起因した吸収 A_S の強度は増大する。この吸収の比 A_L/A_S が溶液状態のものと比較して小さければ小さいほど膜の法線方向により配向しているといえる。溶液と単分子膜の吸収バンドの位置が同じであれば、上述のように吸収強度の比で議論することができる。しかし、多くの場合、単分子膜内において分子は会合体を形成し、吸収バンドの位置が変化する。また、吸収のバンド幅が変化することも考えられる。このような場合、厳密には各遷移モーメントに起因した吸収スペクトルの面積分から各遷移モーメントの光電場ベクトル方向成分 M_L 、 M_S を求め、その比 M_L/M_S を用いて議論しなければならない。ただし、吸収バンドの位置の変化があまり大きくなくバンド幅の変化も小さい場合は、吸収強度の比を用いて定性的な議論を行うことができる。

本研究に用いた成膜分子も単分子膜中で会合体を形成し、吸収位置の変化が見られた。しかし、吸収位置の変化は大きくても50 nm程度であり(この場合、吸収強度の変化は15%程度)、また、バンド幅の変化もそれほど大きいものではなかった。よって、定性的な議論に関しては支障ないと考え、吸収強度の比から分子配向につい

て議論することにした。



A_L/A_S is decreased with increasing ϕ .

Fig.2.11 Geometrical relation between the electric vector of incident light and the transition moment. A_L and A_S are absorbances due to the transition moment parallel and perpendicular to the molecular long axis, respectively.

次に、吸収極大のシフトについて考える。単分子膜内のように分子が配列した場合、分子間の電子的な相互作用により基底状態・励起状態のエネルギーが変化し、溶液状態のように分子間の相互作用がない系に比べ吸収極大がシフトする。

Molecular Exciton Modelによれば、吸収極大の波数のシフト量 $\Delta\nu$ は以下の式で表されるように、遷移モーメントと膜法線とのなす角 ϕ に応じて変化する。¹²⁾

$$\Delta\nu = \frac{2}{h} \frac{n-1}{n} \frac{M^2}{r^3} (1-3\sin^2\phi) \quad (2.6)$$

ここで、 h はプランク定数、 n は電子的な分子間相互作用に参与している分子数、 r は分子間距離、 M は遷移モーメントである。本研究で用いたアゾベンゼン誘導体の場合、単分子膜内で成膜分子は分子長軸を膜法線方向に配向させる傾向がある。このことを考慮すると、式(2.6)から、分子が膜法線方向に配向していればいるほど分子長軸方向の遷移モーメントに起因した吸収極大波長が高エネルギー側にシフトすることになる。よって、単分子膜における吸収極大波長と溶液状態の吸収極大波長とを比較することにより配向性を評価できることになる。

以上のように、吸収強度変化および吸収極大波長の変化から単分子膜内の分子配向に関する情報を得ることができる。

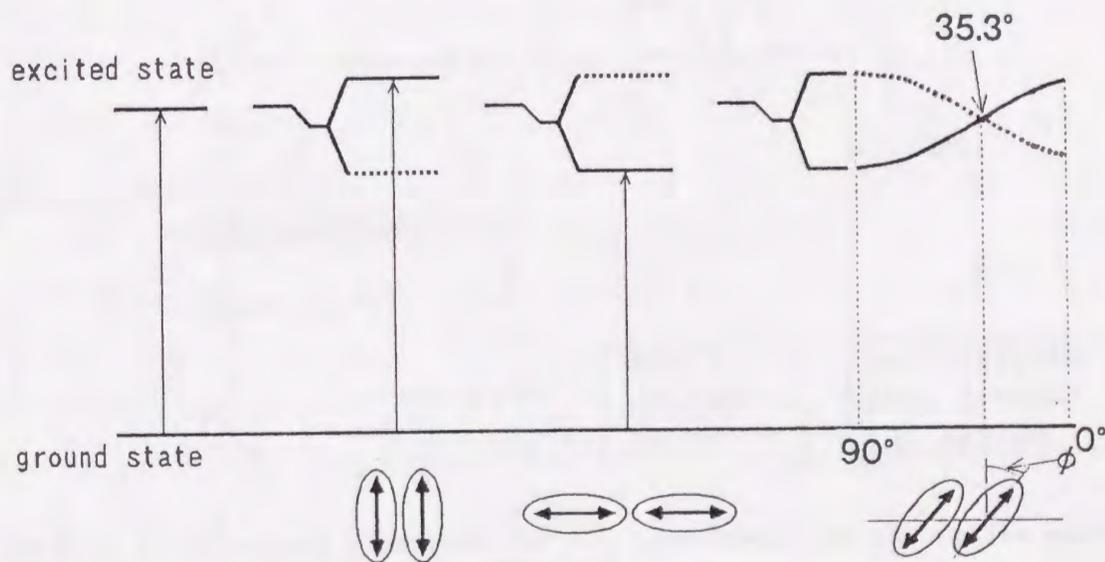


Fig.2.12 The energy level diagram for a dye monomer and its dimers shows that allowedness for dimer transitions from the ground state (G) to the split excited states (E) depends on the angle between the transition moment and the molecular axis of the aggregate.

水面単分子膜の紫外・可視吸収スペクトルの測定

Fig. 2.13に測定系を示す。トラフにはH. Kuhnらによって設計された、重りにより表面圧を印加する形式のものを用いた。¹³⁾光源には20Wの重水素ランプを用いレンズ系で平行光線とした後、単分子膜に垂直に入射した。入射した光は水槽にあけられた石英窓を通過後、ミラーで反射させディテクターで受光した。ディテクターには回折格子とフォトダイオードアレイを組み合わせたマルチチャンネルディテクター (Tracor Northern, TN-6133) を用い、得られたデータは多目的データ解析装置 (SK-297) およびパーソナルコンピューター (PC9801F) を用い解析した。測定手順を以下に示す。

- 1) 水槽に超純水 (抵抗値 $17M\Omega$) あるいは超純水に所定の濃度の塩を加えたものをはり、水面の汚染物質を水流ポンプ等により吸引し、水面を清浄にした。
- 2) 単分子膜を展開する前に、透過光量 I_0 を測定した。
- 3) 成膜分子のクロロホルム溶液から単分子膜を展開し、重りにより所定の表面圧を印加した。
- 4) 単分子膜を展開した状態での透過光量 I を測定し、 I_0 および I の波長依存性より単分子膜の吸収スペクトルを求めた。

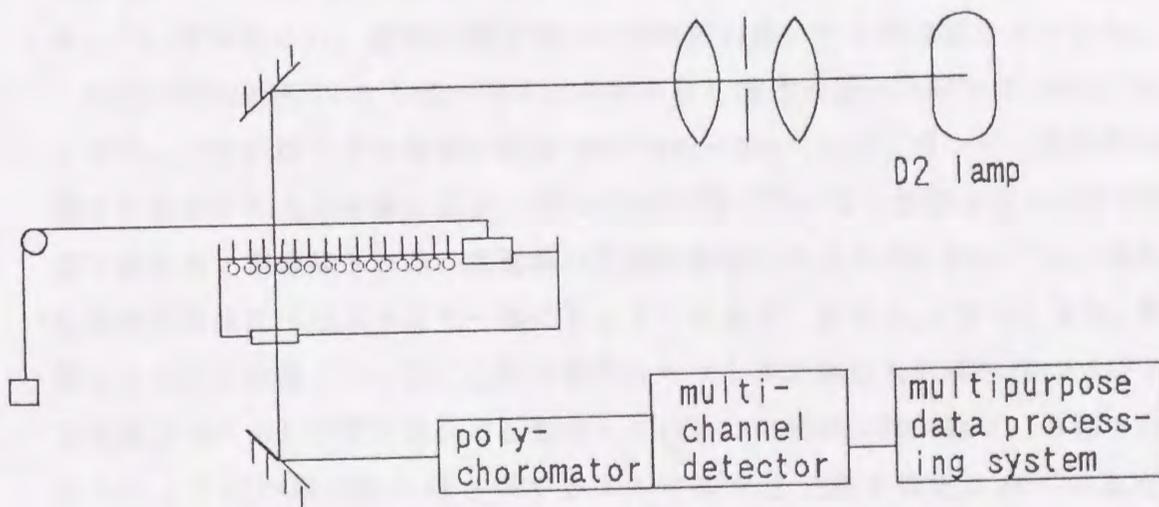


Fig. 2.13 Experimental apparatus for the measurement of absorption spectra of monolayer at the air-water interface.

2. 4. 2 結果および考察

Fig.2.14 a)に SO_2NH_2 基あるいは COOH 基を有する成膜分子の π -A曲線を示す。いずれの成膜分子も安定な単分子膜を形成し、 π -A曲線は鋭い立ち上がりで 20 mNm^{-1} 以上の高い崩壊圧を示している。 COOH 基のように親水性の高い親水基を有する成膜分子は水面への付着力が強く安定な単分子膜を形成することがわかる。極限面積について見てみると、 C180AZOCOOH および $\text{C180AZOSO}_2\text{NH}_2$ はそれぞれ $26 \text{ \AA}^2\text{molecule}^{-1}$ 、 $25 \text{ \AA}^2\text{molecule}^{-1}$ とほぼアゾベンゼン発色団の断面積 25 \AA^2 に等しい値となっている。このことから、 C180AZOCOOH および $\text{C180AZOSO}_2\text{NH}_2$ では分子長軸を膜の法線方向へ配向させていることが推測される。

Fig.2.15 a)に C180AZOCOOH の水面単分子膜とクロロホルム溶液の吸収スペクトルを示している。溶液状態での分子長軸方向の遷移モーメントに起因した吸収は 360 nm に存在するが、単分子膜ではその吸収が 300 nm と 60 nm も高エネルギー側にシフトしている。またその吸収強度も小さくなっており、 260 nm 付近に存在する分子長軸と垂直方向の遷移モーメントに起因した吸収との比 A_L/A_S は 0.5 と溶液での値 2.2 に比べ非常に小さな値となった。これら吸収スペクトルの結果は、 C180AZOCOOH 分子の膜法線方向への配向がかなり高いことを示している。

$\text{C180AZOSO}_2\text{NH}_2$ においても吸収極大の 50 nm 以上の高エネルギーシフトや小さな A_L/A_S 値が示され、膜の法線方向への配向性の高いことが確認されている。

次に C180AZOCOOH よりも強い電子供与基を有し極性の高い C18NHAZOCOOH についてみる。この成膜分子の極限面積は $40 \text{ \AA}^2\text{molecule}^{-1}$ とアゾベンゼン発色団の断面積よりもかなり大きな値となり、 C180AZOCOOH 等に比べると法線方向への配向性がかなり低いことが想像される。水面単分子膜の吸収スペクトルにおいても、吸収極大は溶液状態に比べ低エネルギー側にシフトしており、また A_L/A_S は 3.5 と溶液状態よりも大きな値となった。これら吸収スペクトルの結果も C18NHAZOCOOH 分子の膜の法線方向への配向性が低いことを示している。 C18NHAZOCOOH は2.3節で示したようにより高い電子供与性を有するアルキルアミノ基で置換されているため、 C180AZOCOOH 等に比べ大きな双極子モーメントを有する。そのため、膜の法線方向への配向が低くなったものと考えられる。

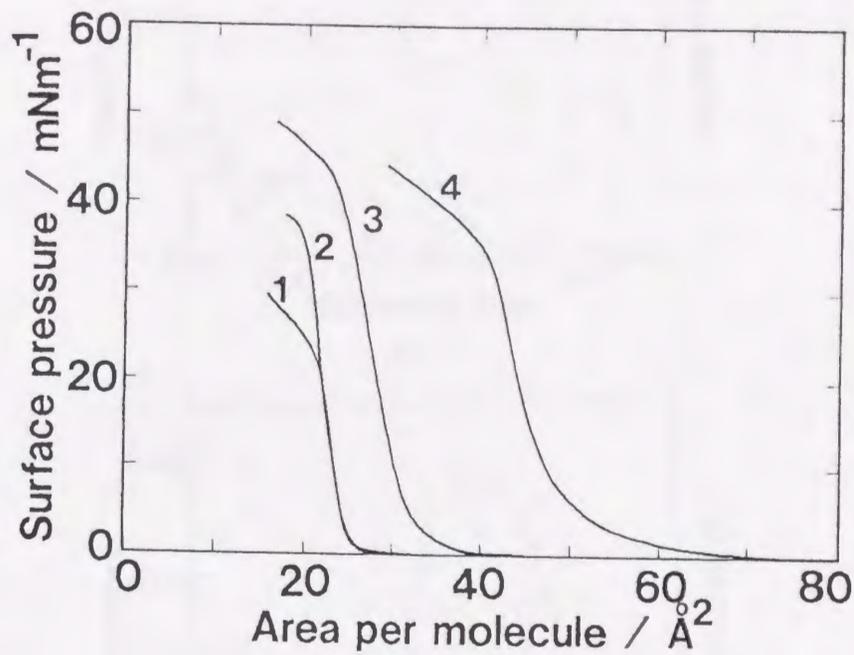
おなじアルキルアミノ基を有するアゾベンゼン誘導体でも、 2C18NAZOCOOH は比較的高い配向性を示した。吸収スペクトルの結果より、吸収極大は 395 nm と溶液中での 435 nm に比べ 40 nm 高エネルギー側にシフトし、また A_L/A_S の値は 1.8 と溶液中の値 2.8 よりもかなり小さな値となることが示され、配向性の高いことが確認さ

れた。2C18NAZOCOOHはC18NHAZOCOOHと同様に大きな双極子モーメントを有するが、アルキル鎖を2本有しているため分子間凝集力が強く配向性も高められたものと考えられる。 π -A曲線における極限面積は $55 \text{ \AA}^2 \text{ molecules}^{-1}$ とかなり大きな値を示しているが、これは2C18NAZON02が2本のアルキル鎖を有し分子の断面積が大きいためである。

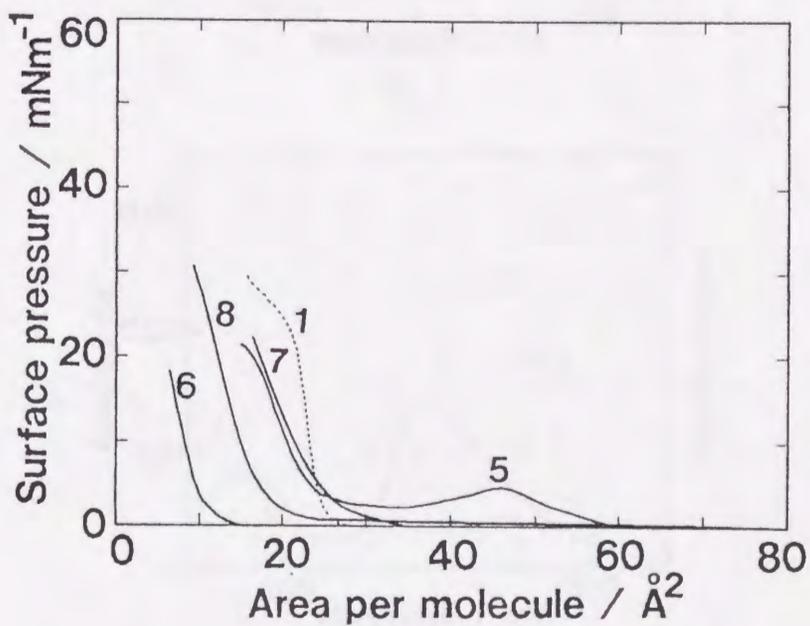
Fig.2.14 b) にニトロ基を有する成膜分子の π -A曲線を示す。これらの成膜分子はいずれも安定な単分子膜を形成しなかった。C180AZON02および2C18NAZON02の極限面積は 10 \AA^2 および 15 \AA^2 とアゾベンゼン発色団の断面積よりかなり小さな値であった。また水面での単分子膜の状態を観察すると、目視でもはっきりと膜が不均一であることを確認することができた。以上のことより、分子は水面上で単分子膜ではなく3次元的な結晶を形成していることが推測される。Fig.2.16 a) にC180AZON02の水面膜の吸収スペクトルを示している。C180AZON02分子が3次元結晶化した膜を形成していることを反映して、Fig.2.15に示した水面単分子膜の吸収スペクトルに比べ吸光度の値が2倍以上も大きくなっている。

C18NHAZON02は、ほぼアゾベンゼン発色団の断面積と同程度の極限面積を示し、また水面膜の状態も均質なものであった。しかし、Fig.2.16 b) の吸収スペクトルからわかるように、吸収極大波長のシフトはみられず、 A_L/A_S の値も溶液状態より大きい。このことから、分子の膜法線方向への配向はかなり低いと考えられる。

ニトロ基を親水基として有する成膜分子は、大きな双極子モーメントを有するため単分子膜を形成した場合分子間に大きな斥力が働く。しかもニトロ基はカルボキシル基などに比べ親水性が低く水面への付着力が小さい。そのため単分子膜を形成することが困難であり、また単分子膜を形成した場合でも分子の配向性は低くなるものと考えられる。



a)



b)

Fig.2.14 Surface pressure-area isotherms of azobenzene-linked amphiphiles: 1; C18OAZOCOOH, 2; C18OAZOSO₂NH₂, 3; C18NHAZOCOOH, 4; 2C18NAZOCOOH, 5; C18CONHAZON₂, 6; C18OAZON₂, 7; C18NHAZON₂ and 8; 2C18NAZON₂.

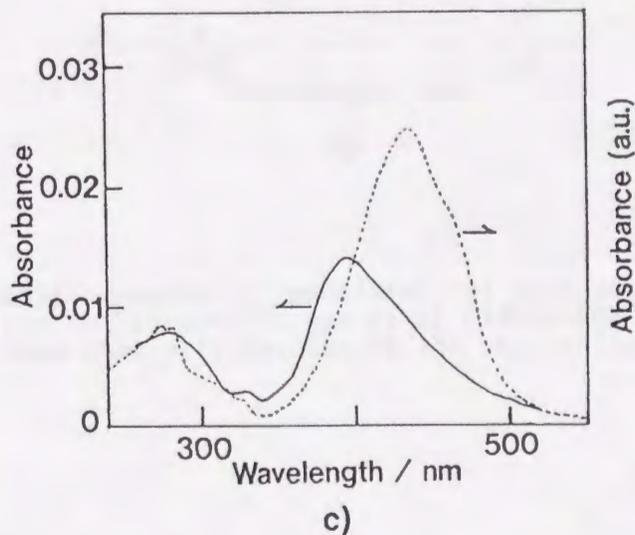
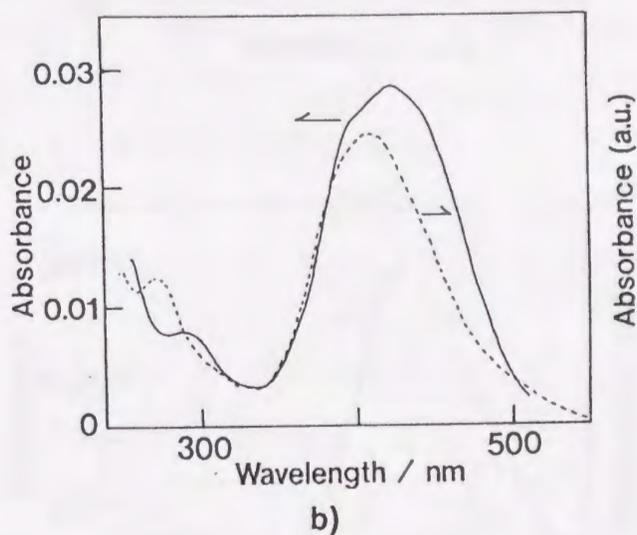
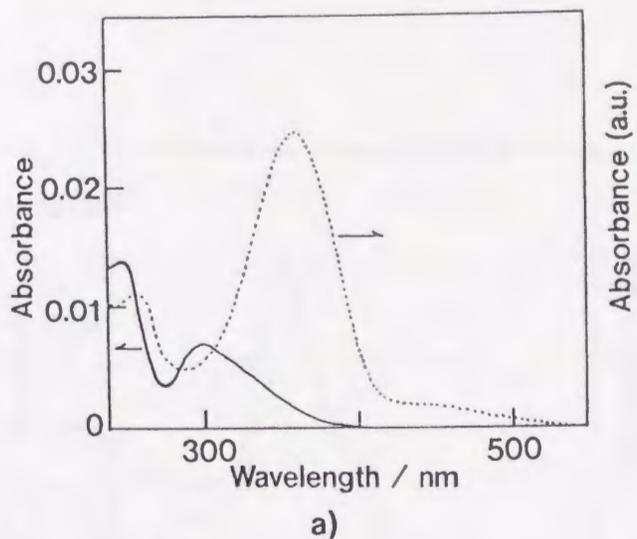
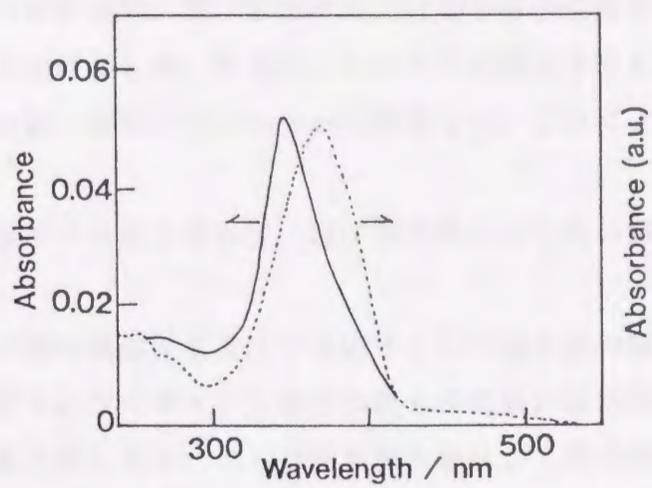
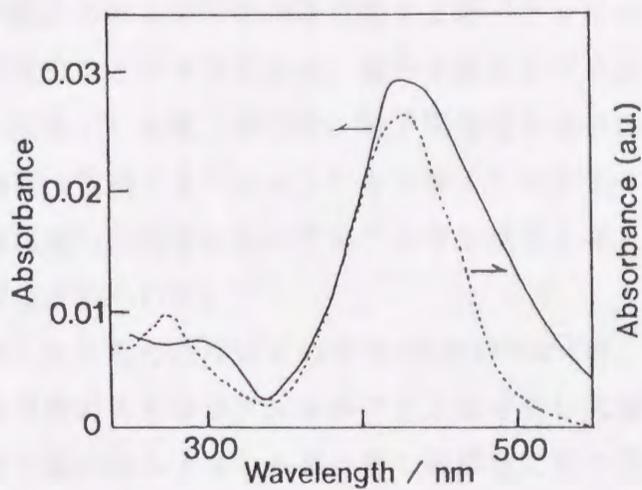


Fig.2.15 Absorption spectra of azobenzene-linked amphiphile monolayers: a) C18OAZOCO0H, b) C18HAZOCO0H, and c) 2C18NAZOCO0H. Dotted lines show absorption spectra of C18OAZOCO0H in chloroform, C18HAZOCO0H in hexane and 2C18NAZOCO0H in hexane.



a)



b)

Fig.2.16 Absorption spectra of monolayers of azobenzene-linked amphiphiles with nitro group as hydrophilic group: a) C18OAZONO2 and b) C18NHAZONO. Dotted lines show absorptin spectra of the amphiphiles in hexane.

2. 5 まとめ

これまでの研究成果に基づきモデルとなる8種の成膜分子を合成し、これらの分子超分極率 β を評価した。さらに、これらの成膜分子の水面単分子膜の成膜性、配向性を π -A曲線、吸収スペクトルから評価した。これにより以下のことが明らかとなった。

- 1) 分子超分極率 β は電子受容性、電子供与性のより高い置換基を有するものほど大きい。
- 2) 水面単分子膜の成膜性を支配する因子として親水部の親水性と分子の持つ極性が考えられる。カルボキシル基等の親水性の高い親水部を持つ成膜分子は安定な単分子膜を形成したが、ニトロ基を親水部として持つ成膜分子は、ニトロ基が分子の極性を強調するだけでなく、ニトロ基の親水性が小さく水面への付着力が小さいため安定な単分子膜の形成が困難であった。
- 3) 水面単分子膜における分子配向を支配する因子としては、分子の持つ極性とアルキル基間の凝集力とが考えられる。単分子膜における分子の配向性（膜法線方向への配向の度合い）は電子受容性、電子供与性のより高い置換基を有するものほど分子の極性（双極子モーメント）を大きくしてしまうため低くなる傾向があるが、極性を強調した分子においてもアルキル鎖を2本とし凝集力を高めたものでは高い配向性が得られた。
- 4) ここで合成した8種の成膜分子の中で2C18NAZOCOOHが、
 - ・電子供与性の大きなジアルキルアミノ基を有し大きな β 値を有する。
 - ・親水性の高いカルボキシル基を有し成膜性に優れる。
 - ・ジアルキル基により分子間凝集力を高めているため比較的高い配向性を実現できる。といった点からLB膜において高い二次非線形光学効果を発現する上で有望な成膜分子として期待できる。

参考文献

- 1) A. Ulman, J. Phys. Chem., 92, 2385 (1988).
- 2) A. L. Oudar, J. Chem. Phys., 67, 446 (1977).
- 3) 徐新非、川村真一、江良正直、筒井哲夫、斎藤省吾, 日本化学会誌, 1987, 2083 (1987).
- 4) 明里秀昭、筒井哲夫、斎藤省吾, 日本化学会第56春季大会予稿集, 419 (1988).
- 5) K. D. Singer and A. F. Garito, J. Chem. Phys., 75, 3572 (1981).
- 6) S. L. Lalama and A. F. Garito, Phys. Rev. A., 20, 1179 (1979).
- 7) J. Mori and T. Kaino, Phys. Lett., 127, 259 (1988).
- 8) W. Lipty: "Dipole Moments of Molecules in Excited States and the Effect of External Electric Field on the Optical Absorption of Molecules in Solution" in "Modern Quantum Chemistry", ed. by O. Subabigla, Academic Press, New York, 1965.
- 9) 江良正直、筒井哲夫、斎藤省吾, 総合理工学研究科報告, 12, 1 (1990).
- 10) 福田清成: 実験化学講座18, 日本化学会編, p439.
- 11) X. Xu, M. Era, T. Tsutsui and S. Saito, Chem. Lett., 1988, 773.
- 12) E. MacRae and M. Kasha: "Physcal Processes in Radiation Biology", Academic Press, New York, 1964.
- 13) H. Kuhn, D. Moebius and H. Buecher: "Techniques of Chemistry", ed. by A. Welssberger and D. W. Rossiter, Wiley, New York, 1973, Vol. I Part III B, P577.

第 3 章
非対称 Langmuir -
Blodgett 膜の作製および
分子構造と二次非線形光学効果

3. 1 はじめに

Langmuir-Blodgett法を用い、X、Z、ヘテロYといった累積形式により水面単分子膜を積層することで、Fig.3.1に示すような非対称分子配向を有する薄膜を作製できることが期待される。本章では、まず各累積形式から得られるLB膜の非対称分子配向をシュタルク効果の測定から評価し、最も安定で配向性の高い非対称LB膜を作製できる累積形式を決定する。次に、2章において合成した成膜分子を用いて非対称LB膜を作製し、その分子配向性と二次非線形光学効果を評価する。その結果より、高い非対称分子配向および高い二次光非線形性を有する非対称LB膜を作製するための分子設計について考察する。

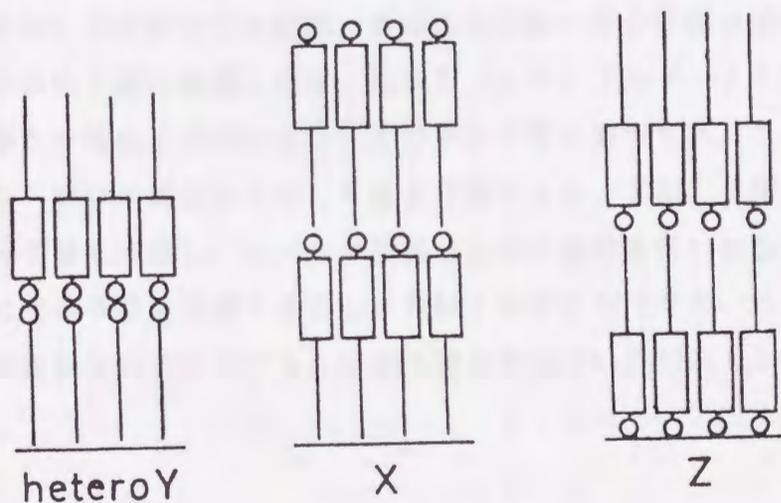


Fig.3.1 Schematic representation of molecular orientation in X, Z and hetero-Y type LB films; ○; hydrophilic group, □; chromophore and —; hydrocarbon chain.

3. 2 累積形式と非対称分子配向

3. 2. 1 実験

非対称LB膜作製装置

非対称LB膜のデバイスへの応用だけでなく、その二次非線形光学効果や配向性を精密に評価することを考えた場合、非対称LB膜を再現性良くしかも迅速に作製できることが重要である。しかしながら従来のラングミュア型の水槽を用いた場合、単分子膜を一層累積する度に水面の清掃、単分子膜の成膜、累積と言った操作を繰り返さなければならず、試料の作製が非常に煩雑であり、また再現性良い膜作製も難しかった。よって、迅速で再現性良い非対称LB膜作製のために、新しく2槽式非対称LB膜作製装置を考案した (Fig. 3.2)。

累積装置は、累積用基板を通過させることができるテフロン製板バネからなるフレキシブルゲート、そのゲートにより水面を2つに分けた水槽、および二つの単分子膜を同時に成膜できるよう独立した2つの表面圧制御システムからなる。ヘテロY型の非対称LB膜を作製する場合には、フレキシブルゲートにより分けられた水面に異なった成膜分子を展開、表面圧を印加し単分子膜を成膜する。基板下降時に一方の単分子膜を累積した後、基板をフレキシブルゲートを通過させて他方の水面へ移動させ基板上昇時にもう一方の単分子膜を累積する。この操作を繰り返すことによりヘテロY型の非対称LB膜を作製できる。X型、Z型膜は、一方の水面にのみ単分子膜を成膜し、ヘテロY型膜と同様に操作を行い基板下降時あるいは上昇時のみに単分子膜を累積することに作製することができる。この2槽式非対称LB膜作製装置を用いることにより迅速で再現性のよい非対称LB膜の作製が容易になった。

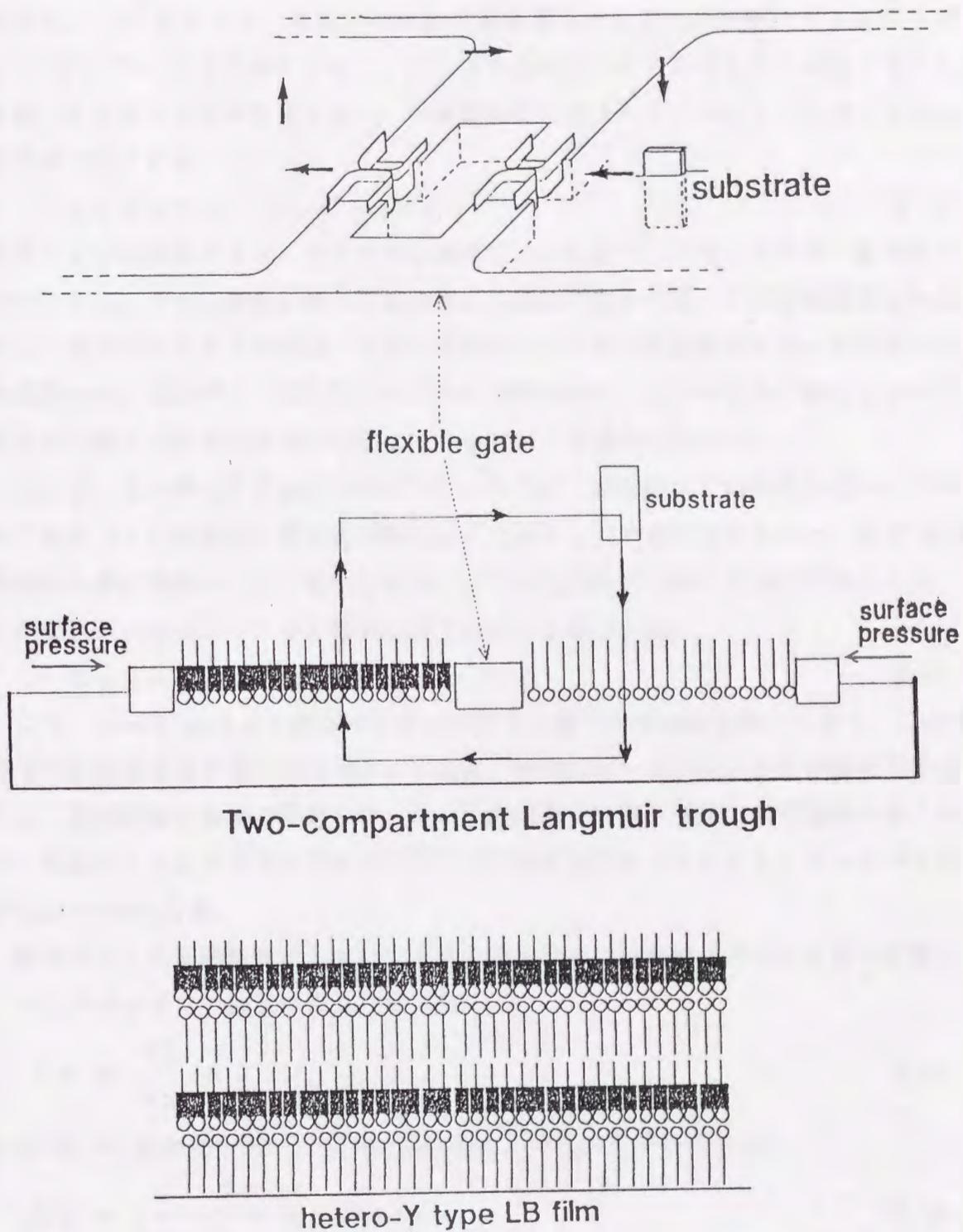


Fig.3.2 The two-compartment Langmuir trough for the preparation of noncentrosymmetric Langmuir-Blodgett films.

シュタルク効果を用いた非対称配向の評価

シュタルク効果とは、物質に電場を印加した際にその吸収スペクトルがエネルギー的にシフトする現象をいい、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る。物質の基底状態および励起状態の双極子モーメントをそれぞれ μ_g 、 μ_e とすると、電界 F が印加された場合それぞれの状態のエネルギーは $\mu_g F$ および $\mu_e F$ だけ変化する。これにより吸収スペクトルのシフトが起こる。これが一次のシュタルク効果であり、一次効果によるスペクトルのシフト量 $\Delta \nu$ は以下の式で表される。¹⁾

$$h c \Delta \nu = (\mu_g - \mu_e) F = \Delta \mu F \quad (3.1)$$

ここで ν は振動数であり、 $h c \Delta \nu$ は電場による吸収バンドのエネルギー変化量を表す。また、 $\Delta \mu$ は励起状態と基底状態との双極子能率の差、 F は印加電場である。この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。¹⁾

ここで、 $\Delta \mu$ 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考えてみる（この仮定は、非対称LB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. 3.3 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。

$$h c \Delta \nu = \Delta \mu F \langle \cos \theta \rangle \quad (3.2)$$

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オーダーパラメータとなる。実際にオーダーパラメータを評価する場合には、振動数変化 $\Delta \nu$ の代わりに、その振動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pectル $\Delta T / T(\lambda)$ を測定することにより、オーダーパラメータ $\langle \cos \theta \rangle$ を求める。

吸収バンドの振動数変化 $\Delta \nu$ 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、

$$\Delta D = \frac{dD}{d\nu} \Delta \nu \quad (3.3)$$

式(3.2)、(3.3)より一次のシュタルク効果による吸光度変化 ΔD は、

$$\Delta D = \frac{1}{h c} \frac{dD}{d\nu} \Delta \mu F \langle \cos \theta \rangle \quad (3.4)$$

となる。さらに振動数 ν を波長 λ に直し、

$$\Delta D = - \frac{1}{2.303} \frac{\Delta T}{T} \quad (3.5)$$

の関係を用いると式(4)は、

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2.303 \lambda^2}{h c} \frac{d D}{d \lambda} \Delta \mu F \langle \cos \theta \rangle \quad (3.6)$$

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パラメタ $\langle \cos \theta \rangle$ を決定できることがわかる(2章で述べたように、 $\Delta \mu$ 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)。

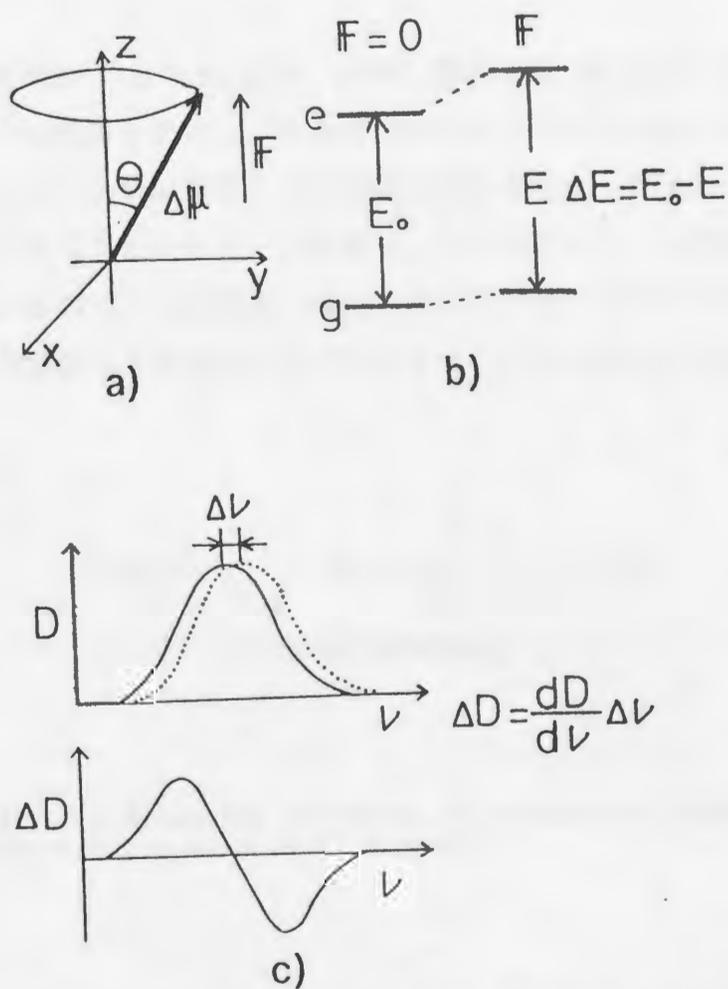


Fig.3.3 a) Geometrical relationship between electric field F and uniaxially oriented molecules. Change in energy level of ground state and excited state (b) and spectral change (c) of molecules under electric field.

測定試料の作製

アゾベンゼン誘導体C18OAZOSO₂NH₂ (Fig. 3.4)を用いてヘテロY型、Z型の非対称LB膜を作製し、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を累積（ヘテロY型累積）することにより作製した。Z型膜は基板引き上げ時のみアゾベンゼン誘導体を累積（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単分子膜が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用いた。

測定

測定系の概略図を Fig. 3.5に示す。試料に電場強度 $10^4 \sim 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ 、周波数 1 KHz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。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し、シユタルクスベクトル $\Delta T/T$ を得た。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。

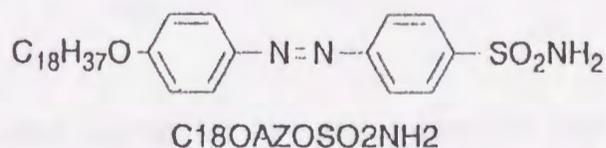


Fig. 3.4 Molecular structure of azobenzen-linked amphiphiles used in this study.

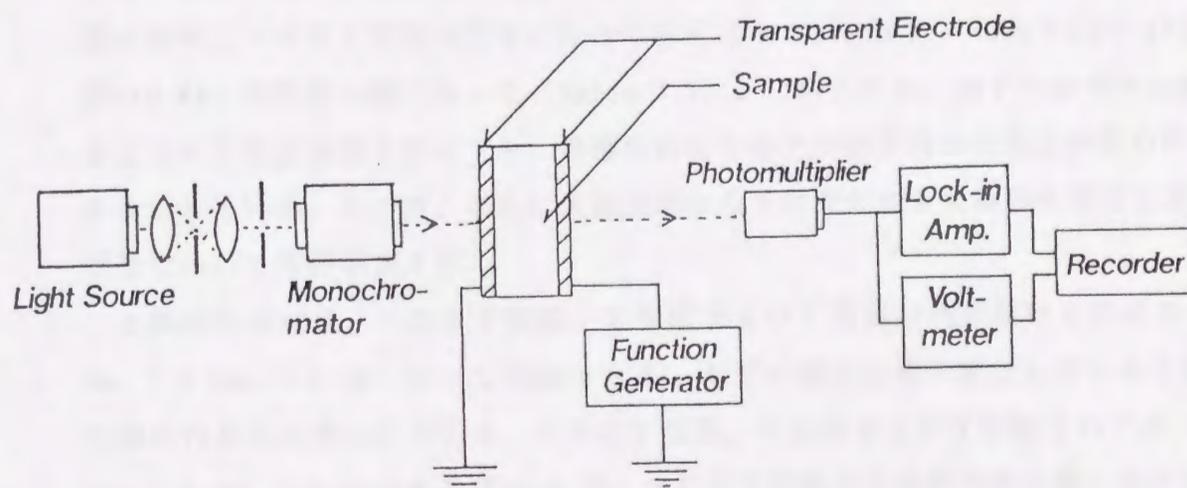


Fig.3.5 Experimental set up for the measurement of the Stark effect.

3. 2. 2 結果および考察

Fig. 3.6にヘテロY型膜に $3.2 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ の電界を印加した際のシュタルクスベクトル（実線）を示す。シュタルクスベクトルは吸収スペクトルの一次微分 ($dD/d\lambda$) 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とがわかる。このスペクトルからオーダパラメタ $\langle \cos \theta \rangle$ を求めると、0.57となった。 $\langle \cos \theta \rangle$ の値は、1に近いほどより高度に非対称配向していることを示す。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かなり高い割合で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. 3.7はZ型膜のシュタルクスベクトルをヘテロ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0.04と同程度の値であった (Table 3.1)。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。そこで、さらにX線回折からそれぞれのLB膜の長周期を求め膜構造について検討を加えた。

X線回折の結果、ヘテロY型膜、Z型膜およびY型膜の長周期はそれぞれ 6.6 nm、7.2 nm、7.2 nmとなった (Table 3.2)。分子が膜の法線に配向していると仮定して得られる長周期の計算値は、ヘテロY型膜、Z型膜およびY型膜それぞれ 6.7 nm、3.9 nm、7.8 nmである (Fig. 3.8)。ヘテロY型膜の長周期が計算値にほぼ等しいのに対し、Z型膜の長周期は計算値の約2倍で、Y型膜と同じ値である。X線回折の結果からも、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非対称配向が失われてしまうことが示された。

またY型膜においても若干の信号が観測されているが、それは累積された各単分子膜の間で、特に基板表面の影響を受け易い累積初期の単分子膜において分子配向に揺らぎがあるためと考えられる。

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、ヘテロY型膜の $\langle \cos \theta \rangle$ の値もX線回折の結果から予想される値よりも小さくなっている。これは、ゲートからの膜物質の漏れによる水面単分子膜の汚染や累積時における分子の反転などにより、完全なヘテロY型の膜構造ができていないためと考えられる。このように、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 (Fig. 3.1) に示されるように理想的

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。

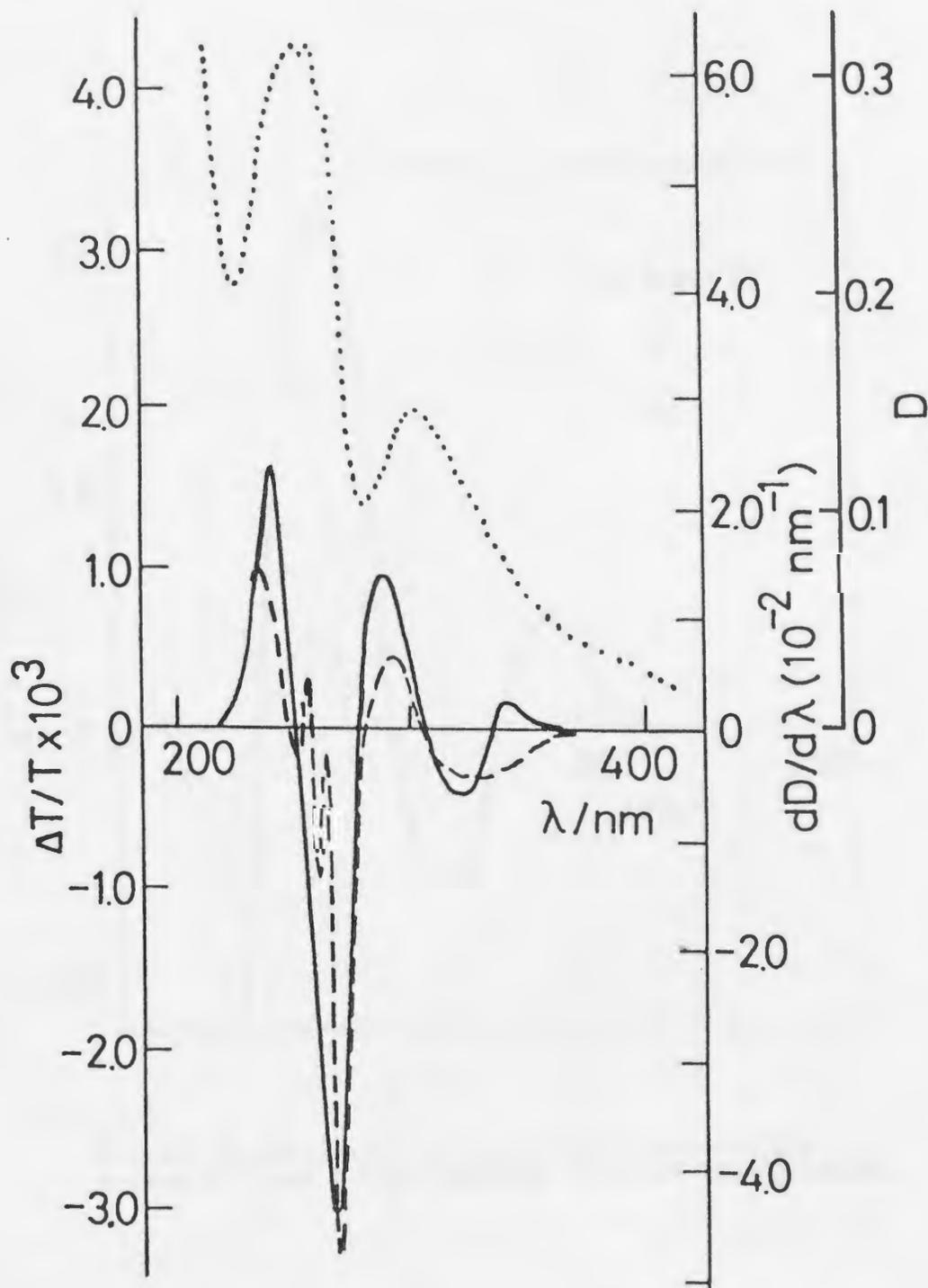


Fig.3.6 Spectra of the Stark effect (solid line), the absorption (dotted line) and the first derivative $dD/d\lambda$ for a hetero-Y type deposition film of C18OAZOS02NH2.

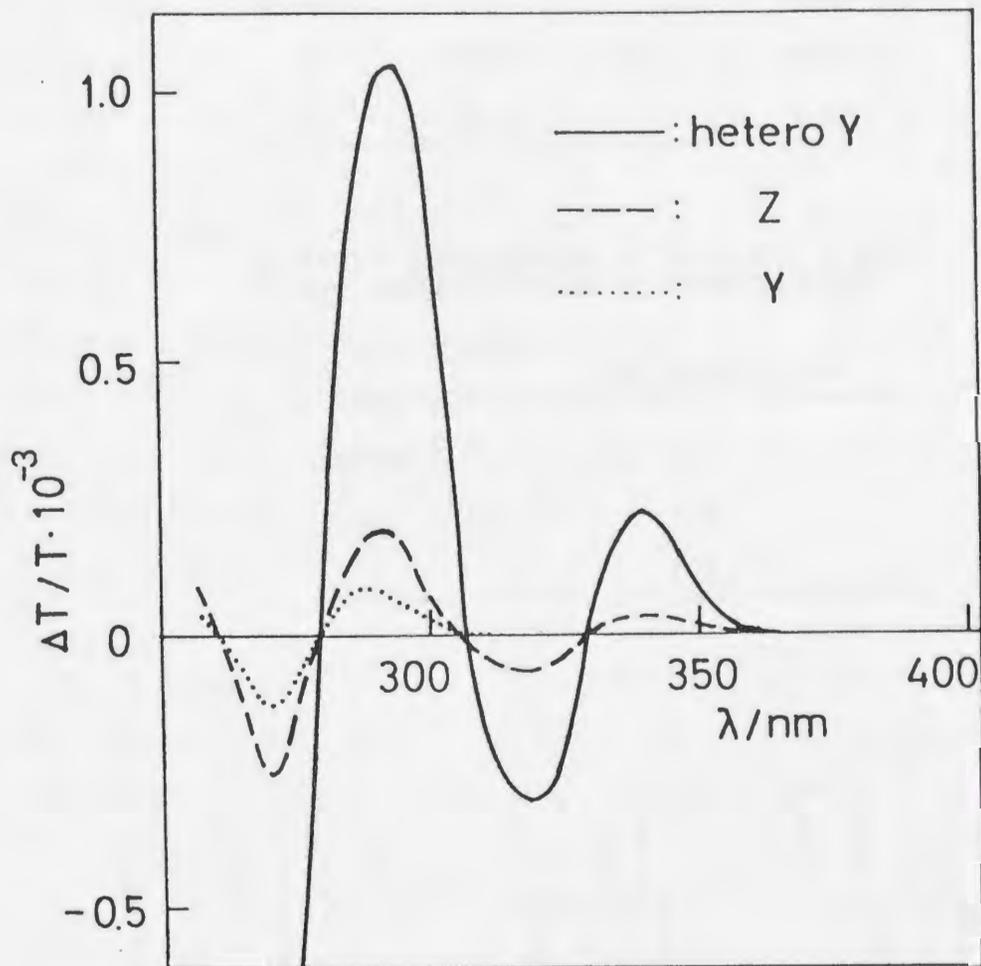


Fig.3.7 Comparison of the Stark effect spectra for hetero-Y, Z and Y type deposition films of C180AZOS02NH2.

Table 3.1 Order parameter of hetero-Y, Z and Y type deposition films of C180AZOS02NH2.

	$\Delta \mu_{\parallel} (D)$	$\Delta \mu (D)$	$\langle \cos \theta \rangle$
hetero-Y	2.0		0.57
Z	0.35	3.5	0.10
Y	0.14		0.04

Table 3.2 Long spacing of hetero-Y, Z and Y type depositions films of C180AZOS02NH2.

	long spacing (nm)
hetero Y	6.6
Z	7.2
Y	7.2

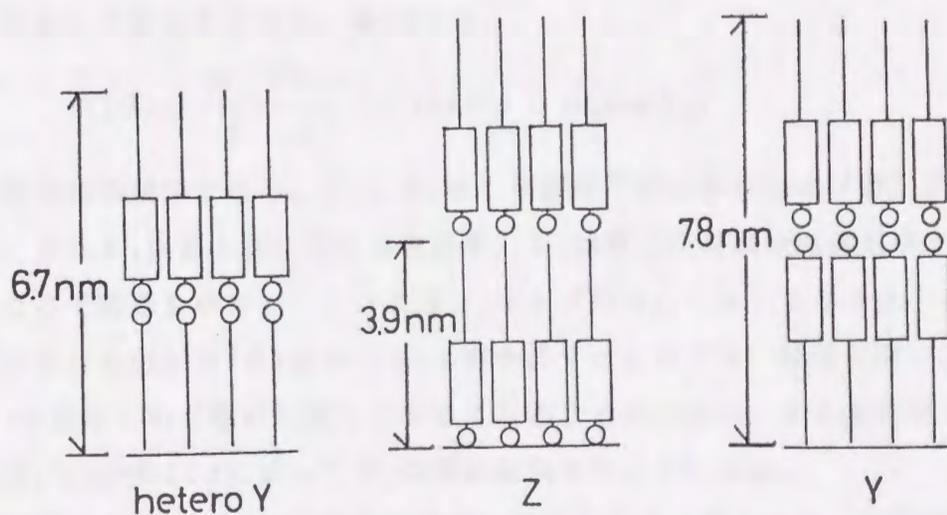


Fig.3.8 Scheme of ideal hetero-Y, Z and Y type deposition films of C180AZOS02NH2.

3. 3 非対称Langmuir-Blodgett膜における分子構造と二次非線形光学効果

3. 3. 1 実験

試料の作製

累積形式は、最も安定な非対称構造を実現できると考えられるヘテロY型とした。成膜分子としては2章の Fig.2.3に示したアゾベンゼン誘導体を用いた。また、交互累積の相手の成膜分子としてアラキシン酸を用いた。累積装置、方法等は3. 2. 1節で述べた通りである。基板としては、KOHのエタノール溶液、超純水、アセトンの順に洗浄し、アラキシン酸カドミウムを3層累積し表面を疎水性とした溶融石英基板を用いた。ニトロ基を有する成膜分子については水相を超純水(抵抗値 17M Ω)とし、その他の成膜分子については超純水、BaCl₂水溶液(2 x 10⁻⁴M)あるいはポリアリルアミン水溶液(2 x 10⁻⁴M)とし水温約20℃の条件で累積を行った。

第二次高調波発生による二次非線形光学効果の評価

ここでは、第二次高調波発生(SHG)の測定から二次光非線形性を評価した。Fig.3.9に示すように強度 P_1 の基本波を角度 θ で入射した際、薄膜媒体からのSHの強度 P_2 は一般的に以下の式で表される。²⁾

$$P_2 = \frac{128\pi^3 P_1^2}{A(n_1^2 - n_2^2)^2} t_1^4 T_2 (\chi_{eff}^{(2)}(\theta))^2 p(\theta)^2 \sin^2 \Phi(\theta) \quad (3.7)$$

ここで、 A は基本波のビームスポットの面積、 $\chi_{eff}^{(2)}(\theta)$ はその測定条件における非線形感受率の実効値である。 n_1 、 n_2 はLB膜の基本波波長および第二次高調波波長における屈折率であり、 $\Phi(\theta)$ は

$$\Phi(\theta) = \frac{\pi}{2} \frac{4L}{\lambda} (n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2) \quad (3.8)$$

で表される関数である。 θ_1 、 θ_2 はLB膜中での基本波および第二次高調波の屈折角、また t_1 は基本波に対する透過率、 T_2 は第二次高調波の透過率である。

ここで膜厚 L がコヒーレンス長 $l_c = \lambda / 4(n_1 - n_2)$ より十分小さいとき(3.7)式における $\sin^2 \Phi(\theta)$ は $\Phi^2(\theta)$ と書き直すことができ、膜厚が薄い間は高調波強度 P_2 が膜厚 L の2乗に比例して大きくなることがわかる。また膜厚が十分に厚い場合には、 $\sin^2 \Phi(\theta)$ に応じて P_2 の値は振動することになる。

実際にSHGにより非線形感受率の値を評価する場合には、試料の対称性および入射する基本波の偏光方向を考慮して二次非線形光学定数のテンソル成分 $\chi_{ijk}^{(2)}$ と $\chi_{eff}^{(2)}(\theta)$ との関係を導き、非線形光学定数が既知である標準サンプルとのSH強度

比から $\chi_{1jk}^{(2)}$ を求める（非線形感受率の評価法に関する詳しい説明は付録2に述べている）。ただしこの評価において、試料の厚みおよび基本波および高調波の波長における屈折率の正確な値が必要である。

しかしながら、本研究では今回用いたLB膜試料の正確な屈折率を評価することができなかつたため、上述の解析をそのまま適用することはできなかつた。そこで、非線形感受率が既知であり同じ対称性を有する Octadecyloxystylbazium Iodido 単分子膜³⁾を標準試料として用い、屈折率の分散を無視することにより入射角 45° における $\chi_{eff}^{(2)}$ の値を概算し、二次光非線形性の評価の指標とした。この仮定のもとでは、試料の $\chi_{eff}^{(2)}$ とSH強度 P_2 および標準試料の $\chi_{eff}^{(2)}$ とSH強度 P_0 とは以下のよう簡単な関係式で表すことができる。

$$\chi_{eff}^{(2)} = \chi_{eff}^{(2)} \left[\frac{P_2}{P_0} \right]^{1/2} \frac{L_0}{L} \quad (3.9)$$

ここで、 L および L_0 はLB膜試料および標準試料の膜厚である。この式を用いて、標準試料との入射角 45° におけるSH強度の比から $\chi_{eff}^{(2)}$ の値を概算した。

第二次高調波発生の測定

Fig.3.10にSHGの測定系を示す。基本波光源としては波長 $1.064 \mu\text{m}$ のNd:YAGレーザー(パルスエネルギー 200 mJ/pulse 、パルス幅 20 nsec)を用いた。硫酸銅水溶液を用いて 10 mJ/pulse 程度に減光したレーザー光を、 $\lambda/4$ 波長板および偏光子により所定の偏光面に設定した後(ここではp偏光とした)、レンズで集光し試料に入射した。発生したSHは、IRカットフィルターにより基本波を除いた後、分光器で分光し、光電子増倍管およびボックスカー積分器により検出した。

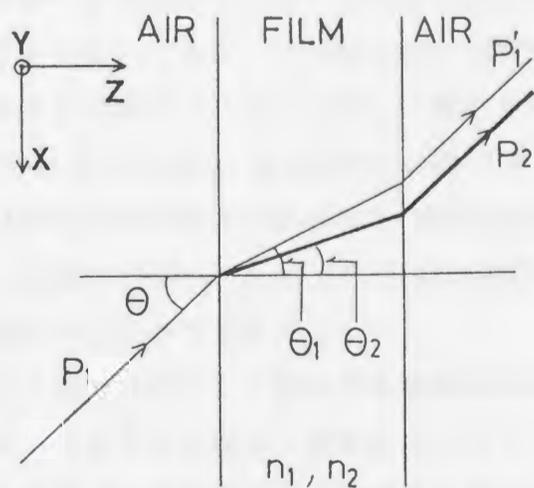


Fig.3.9 Geometry for the second-harmonic generation measurement.

SHG measurement apparatus

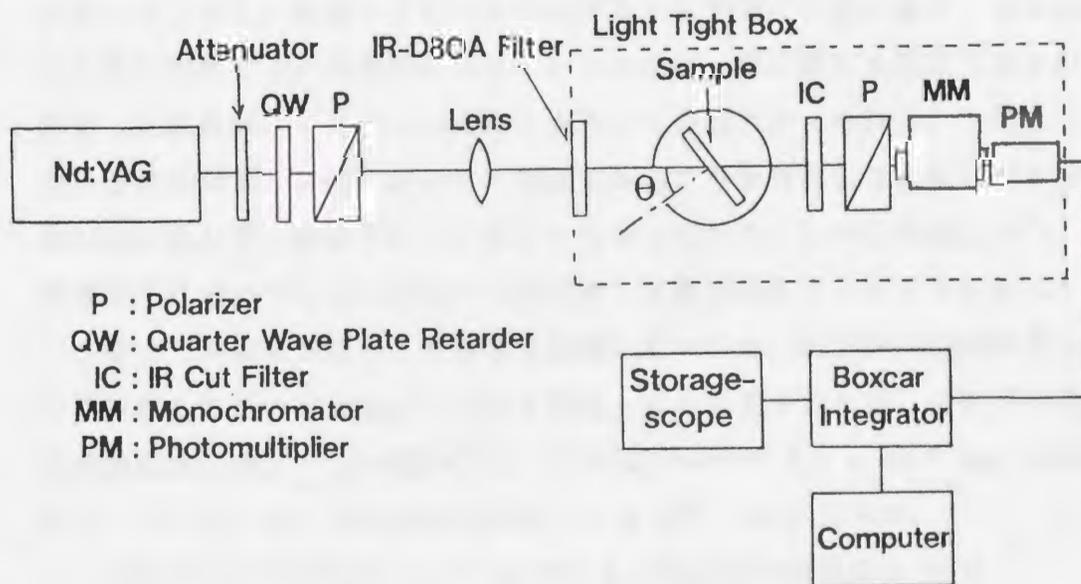


Fig.3.10 Experimental apparatus for the second-harmonic generation measurement.

3. 3. 2 結果および考察

ニトロ基を有する成膜分子は安定な単分子膜を形成しないため、非対称LB膜の作製は困難であった。そこで、C18OAZOCOOH、C18NHAZOCOOH、2C18NAZOCOOHのカルボキシル基を有する成膜分子について詳しい検討を行った。

C18OAZOCOOHは水相をBaCl₂水溶液 2 x 10⁻⁴ M とし表面圧 15mNm⁻¹ 水温 20℃の条件下で、C18NHAZOCOOHおよび2C18NAZOCOOHは水相をポリアリルアミン水溶液 2 x 10⁻⁴ M とし表面圧 15mNm⁻¹ 水温 20℃とした条件下で安定にヘテロY型非対称LB膜として累積することができた。

Fig.3.11に3種の非対称LB膜のSH強度の基本波入射角依存性を示す。いずれのLB膜においてもSH強度は入射角に対してフリンジパターンを描いている。これは、溶融石英基板の基本波および高調波に対する屈折率が異なっているために基板両面に累積されたLB膜から発生する高調波の位相がずれることによって生じる干渉効果である。このフリンジパターンのエンベロープでみると、いずれのLB膜においてもSH強度は入射角が大きくなるに従い大きくなっている。このことは、累積通りに分子が膜中で膜の法線方向に非対称に配向していることを示している。

次に、SH強度の入射角依存性のエンベロープから基本波を45°で入射した際のSH強度を読みとり累積層数に対してプロットしてみた(Fig.3.12)。図からわかるように、3種のLB膜ともSH強度は累積層数のほぼ2乗に比例している。実験の所で述べたように、膜厚がコヒーレンス長よりも十分に小さい場合、SH強度は膜厚の2乗に比例する。有機物のコヒーレンス長は一般に数μm程度であるので、今回測定した試料はいずれもこの条件を満たしていると考えられる。このことは、これら3種の非対称LB膜において、累積を重ねても非対称LB膜における分子の非対称配向は乱れず、保存されていることを示している。しかし残念ながら、いずれの成膜分子においても20層以上の非対称LB膜を得ることができなかった。

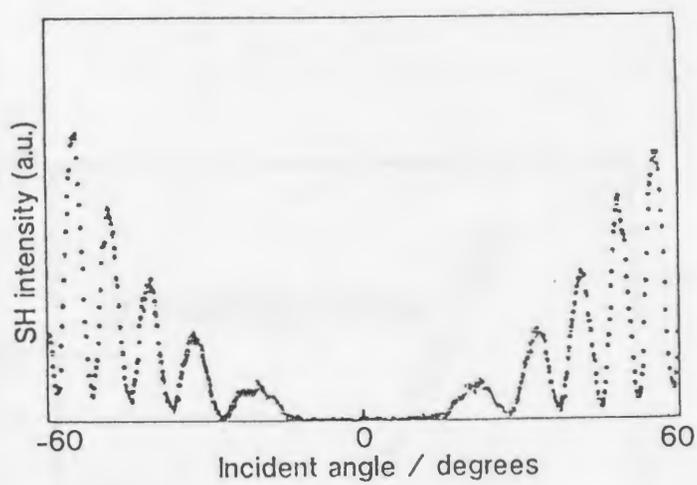
3種の非対称LB膜のSH強度を比較してみると、2C18NAZOCOOHが最も大きく他の非対称LB膜のSH強度よりも2桁以上大きい値を示した。このSH強度から二次非線形感受率 $\chi_{eff}^{(2)}$ を評価すると、C18OAZOCOOHが 4.5 x 10⁻⁸ esu C18NHAZOCOOHが 1.1 x 10⁻⁷ esu 2C18NAZOCOOHが 1.6 x 10⁻⁶ esuとなった。

LB膜において支配的な $\chi^{(2)}$ 成分である膜法線方向成分 $\chi_{333}^{(2)}$ が

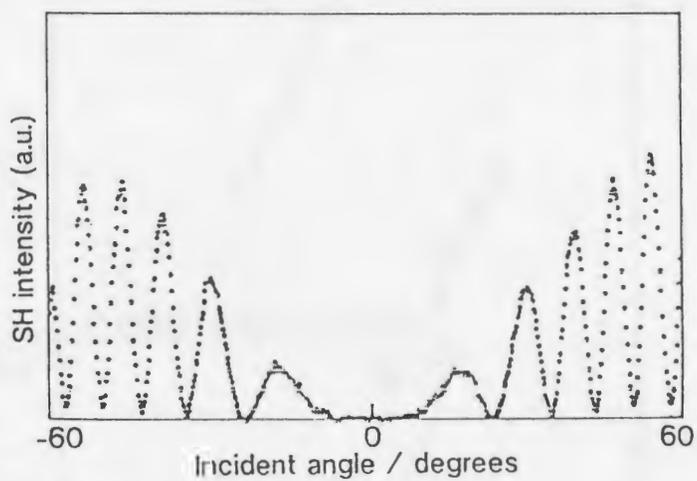
$$\chi_{333}^{(2)} \sim \beta \langle \cos^3 \phi \rangle$$

と表されることからわかるように、 $\chi_{eff}^{(2)}$ も β と分子の膜法線方向への配向性とに依

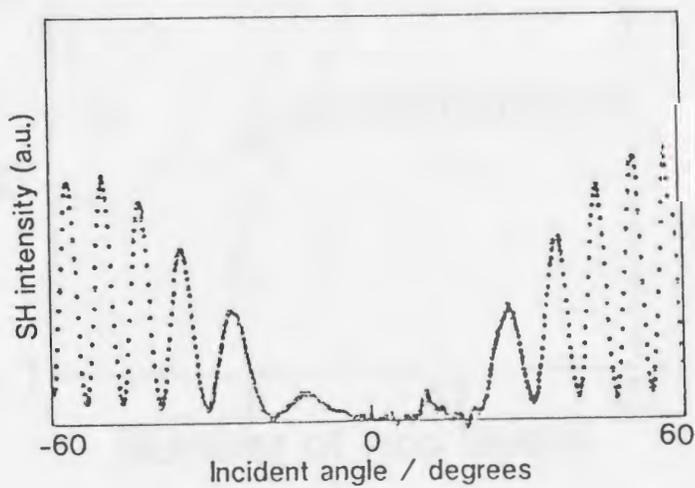
存した量である。2章で示したようにそれぞれの分子の分子超分極率 β は C18OAZOCOOHが 1.4×10^{-29} esu C18NHAZOCOOHが 1.2×10^{-28} esu 2C18NAZOCOOHが 1.9×10^{-28} esuであった。これから考えると、C18OAZOCOOHと2C18NAZOCOOHとの $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ の違いは β の違いによりほぼ説明することができる。これに対して、C18NHAZOCOOHは2C18NAZOCOOHと同程度の β 値を有するにもかかわらず $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ の値は1桁以上小さく、 β 値の違いだけでは説明することができない。このことは、他の成膜分子に比べC18NHAZOCOOHの配向性がかなり劣っていることを示唆するものである。よって、偏光吸収スペクトルの測定から各非対称LB膜の配向性について評価してみた。



a)



b)



c)

Fig.3.11 The incident angle dependences of second-harmonic intensity from noncentrosymmetric LB films of azobenzene-linked amphiphiles: a); C18OAZOCO0H, b); C18NAZOCO0H and c); 2C18NAZOCO0H.

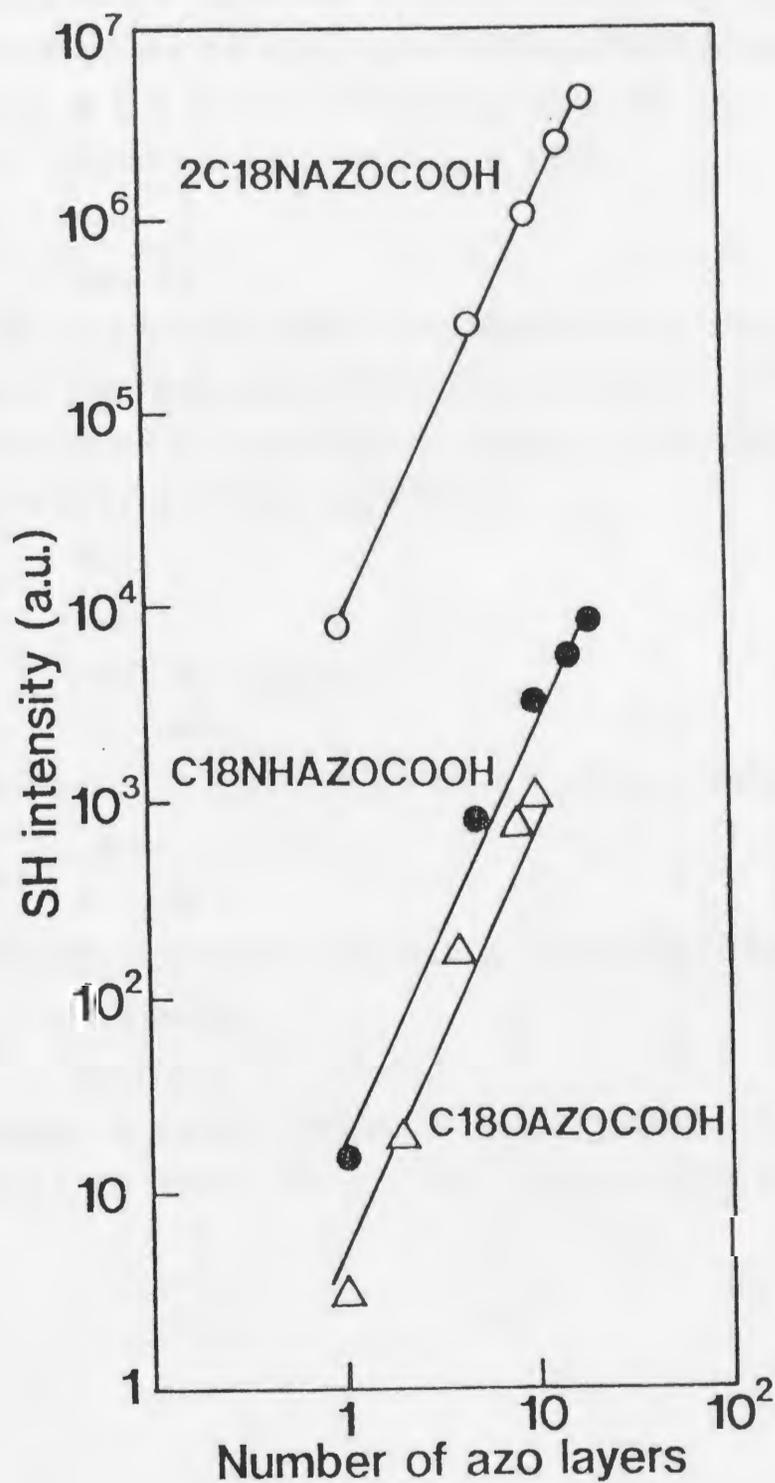


Fig. 3.12 The dependence of second-harmonic (SH) intensity from noncentrosymmetric LB films of azobenzene-linked amphiphiles on number of deposited azobenzene-linked amphiphile monolayer: open circle; 2C18NAZOCOOH, solid circle; C18NHAZOCOOH and open triangle; C18OAZOCOOH. Solid lines show quadratical dependence of SH intensity on number of azo layers.

まず、偏光吸収スペクトルを用いた配向評価について簡単に述べる。吸収極大波長での二色比 N_{\max} ($N_{\max} = D_{\parallel} / D_{\perp}$; ここで D_{\parallel} は分子配向軸に平行な振動ベクトルを有する偏光に対する吸光度、 D_{\perp} は分子配向軸に垂直な振動ベクトルを有する偏光に対する吸光度である) を用いることにより、オーダパラメタ $S = \langle 3\cos^2 \phi - 1 \rangle / 2$ は以下のように表すことができる。

$$S = \frac{N_{\max} - 1}{N_{\max} + 2} \quad (3.10)$$

薄膜において実際に D_{\parallel} を測定するのは困難であるので、Fig. 3.13に示すようにある角度 θ' で入射した際の常光と異常光に対する吸光度の比から N_{\max} を算出することになる。屈折角を θ とすると常光 e_o 、異常光 e_e に対する吸光度 D_o 、 D_e は D_{\parallel} 、 D_{\perp} を用いて以下のように表すことができる。

$$D_o = \frac{D_{\perp}}{\cos \theta} \quad (3.11)$$

$$D_e = \frac{D_{\parallel} \sin^2 \theta + D_{\perp} \cos^2 \theta}{\cos \theta} \quad (3.12)$$

よって観測される二色比 $N_{\text{obs}}(\theta) = D_e / D_o$ と N_{\max} との関係は以下ようになる。

$$N_{\max} = \frac{N_{\text{obs}} - \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} \quad (3.13)$$

この式を (2) 式に代入することにより N_{obs} から S を求める式が得られる。

$$S = \frac{N_{\text{obs}}(\theta) - 1}{N_{\text{obs}}(\theta) + 2 - 3\cos^2 \theta} \quad (3.14)$$

この S の値は、分子が完全に配向軸に平行に配向した場合は 1 であり、その配向性が低くなると 1 より小さな値となる。そして、完全にランダム配向の場合には 0 となる。

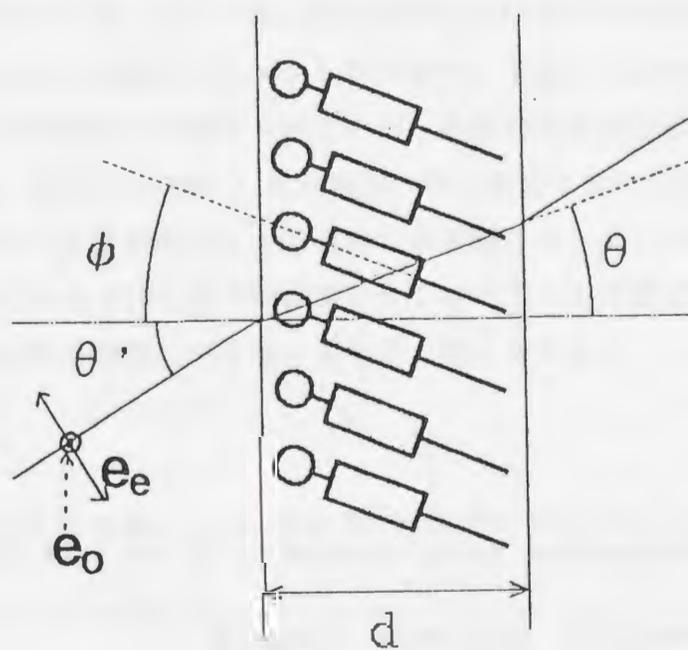


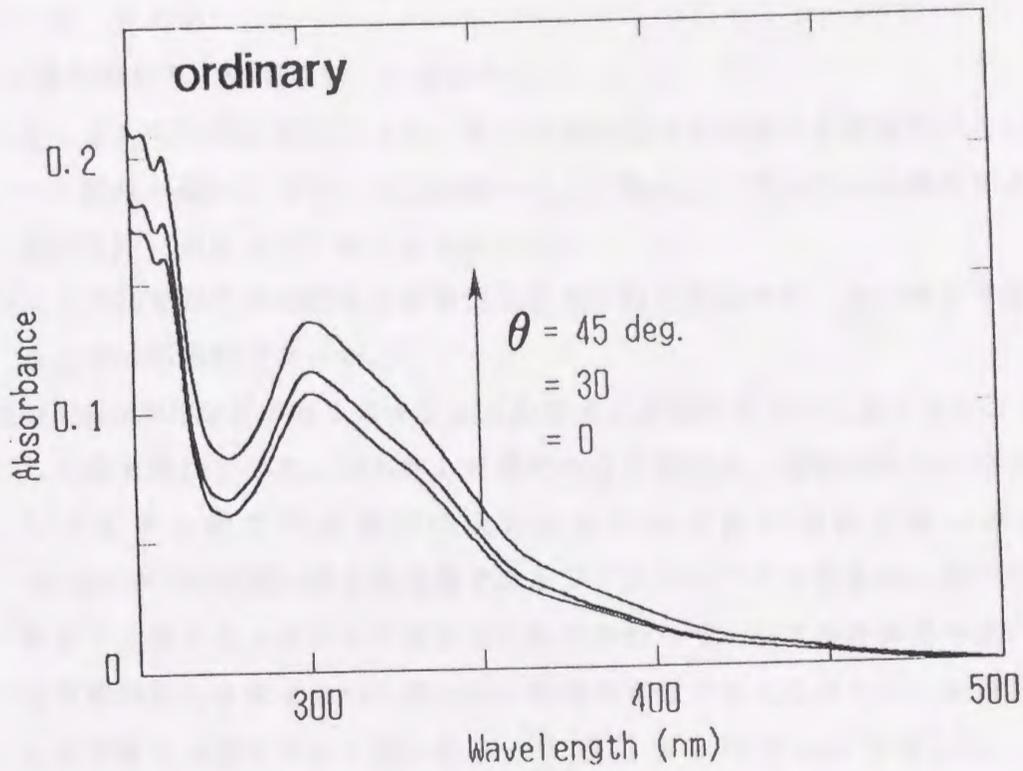
Fig. 3.13 Experimental geometry for observation of dichroism of azobenzene-linked amphiphile LB films. The polarization vectors for the extraordinary and ordinary beams are e_e and e_o .

Fig. 3.14に測定例としてC18OAZOCOOH非対称LB膜(10層)の偏光吸収スペクトルを示す。入射角を大きくするに従い、異常光で測定した吸収極大波長における吸光度の値が常光で測定した場合に比べより大きくなっていること、すなわち二色比Nobsの値が大きくなっていることがわかる。このことは、分子が膜法線方向に配向していることを定性的に示している。各非対称LB膜のS値の計算結果をTable 3.3に示す。C18OAZOCOOHおよび2C18NAZOCOOHの非対称LB膜に比べC18NHAZOCOOHのSの値は非常に小さく分子の配向性が低いことを示している。この結果はSHGの測定結果からの予測と良く対応したものである。

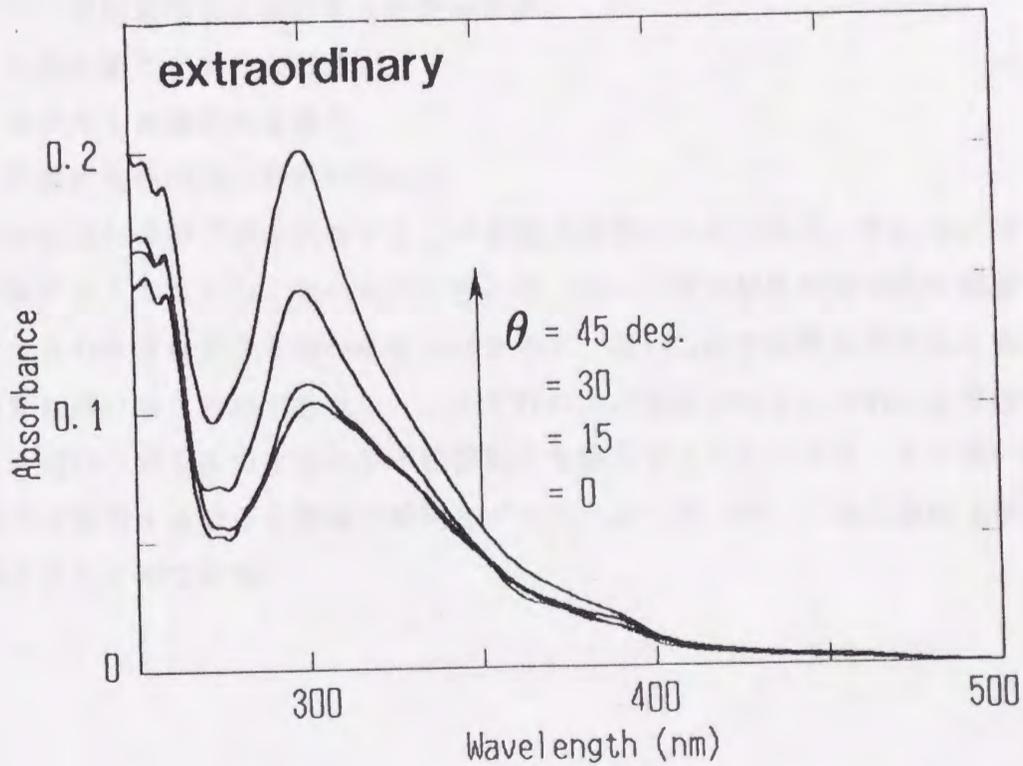
C18OAZOCOOHは分子の持つ双極子モーメントはそれほど大きくなくLB膜中で高い配向性を実現できる。また、2C18NAZOCOOHは高い電子供与性を有するアルキルアミノ基を有するため双極子モーメントが大きいと予想されるものの、2本のアルキル鎖により分子間凝集力が高められているため高い配向性を示したものと考えられる。これに対し、C18NHAZOCOOHは2C18NAZOCOOHと同様に大きな双極子モーメントを持つと考えられるが、分子が配向した際に生じる双極子モーメント間の大きな静電的斥力に打ち勝つだけの十分な分子間凝集力を1本のアルキル鎖では賦与することができないため配向性が非常に低くなったものと考えられる。

Table 3.3 Order parameter $S = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2$ of noncentrosymmetric LB films of azobenzene-linked amphiphiles.

	N obs (0°)	N obs (45°)	$S = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2$
C18OAZOCOOH	0.97	1.49	0.523
C18NHAZOCOOH	1.05	1.10	0.083
2C18NAZOCOOH	1.03	1.50	0.483



a)



b)

Fig.3.14 The polarized absorption spectra of noncentrosymmetric LB films of C18OAZOCOOH. Spectra in a) and b) were measured with ordinary and extraordinary light, respectively.

3. 4 まとめ

本章で得られた結果を以下にまとめる。

- 1) シュタルク効果の測定により、高い非対称配向を実現する累積形式としてはヘテロY型膜が優れており、Z型累積のように親水基と疎水基が直接接するような構造は安定に存在しにくいことを示した。
- 2) ニトロ基を有する成膜分子は安定な単分子膜を形成せず、非対称LB膜を作製する上では不適切であった。
- 3) C180AZOCOOHなどのカルボキシル基を有する成膜分子を用いることにより、非対称LB膜を作製できた。非対称LB膜での分子配向は、極性の小さい分子ほど、またアルキル鎖間の凝集力の大きいものほど高い傾向にあった。特に、2C18NAZOCOOHは強い電子供与基であるジアルキルアミノ基を有し高い分子超分極率 β や双極子モーメントを有するにもかかわらず、ジアルキル基の高い凝集力により非対称LB膜において高い分子配向を実現することができ、本研究で作製した非対称LB膜において最も高い $\chi_{eff}^{(2)}$ 値 (1.6×10^{-6} esu)を示した。

高い二次非線形光学効果を有する非対称LB膜を得るための分子設計において次の3つの相互作用に着目する必要がある。

- 1) 親水基と水面との付着力
- 2) アルキル基間の凝集力
- 3) 極性発色団間の静電的な斥力

1)は安定な単分子膜を形成する上で必要不可欠のものである。3)は高い分子配向を実現する上で好ましくないものであるが、高い二次非線形光学効果を発現するためには β の大きな分子を用いなければならず、高い二次非線形光学効果を発現する上で3)は避けることができない。よって2)の力が重要となる。これにより静電的な斥力を補うだけの十分な分子間凝集力を賦与することにより、より高い分子超分極率 β を有する分子を高度に配向させることができ、高い二次非線形光学効果を発現することができる。

参考文献

- 1) L.M. Blinov, N.V. Dubinin and S.G. Yudin, *Opt. Spectrosc.*, 56, 173 (1984).
- 2) J. Jerfagnon and S.K. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, 41, 1667 (1970).
- 3) D. Lupo, W. Prass, U. Scheuneman, A. Laschewsky, H. Ringsdorf and I. Ledoux, *J. Opt. Soc. Am.*, B2, 300 (1988).
- 4) L.M. Blinov, N.V. Dubinin, V.G. Romyantsev and S.G. Yudin, *Opt. Spectrosc.*, 55, 403 (1983).
- 5) S. Allen, T.C. McLean, P.F. Gordon, B.D. Bothwell, P. Robin and I. Ledoux: 'Nonlinear Optical Properties of Organic Materials.', SPIE vol. 971, 1988, p206.

第 4 章

分子混合による配向制御および 高效率二次非線形光学効果発現

4. 1 はじめに

分子超分極率 β の大きな分子を高度に非対称配向させる、これがLB膜に限らず二次非線形光学材料において高い光非線形性を発現させるための基本方針である。しかしながら、一般に分子超分極率の大きな分子は大きな双極子モーメントを有するため高度に非対称配向させることは難しい。本章では、この問題を解決する一つの手法として”分子混合法”を提案する。分子混合法とは、一つの分子では高度に配向させることの難しかった高い分子超分極率を有する分子を、高い配向性を示す分子とを単分子膜中で分子レベルで混合させることにより高度に配向させる手法である。

2成分混合単分子膜における混合様式には、それぞれの分子の結晶ドメインが混合した相分離構造を形成する場合（ここではドメインレベルの混合と呼ぶ）と分子レベルで混合する場合とがある。さらに分子レベルの混合は、2つの分子が二次元格子をランダムに埋めるように混じりあう場合（ここでは分子混合と呼ぶ）と、特殊な場合であるが分子の形状と最密充填の要請から特定の組成比において Interlocking構造を形成する場合に分けられる。¹⁻⁴⁾ この分子混合法において極性分子の配向を制御する上でもっとも重要な点は、それぞれの分子を分子混合させるということであった。

本章では、まず2成分混合単分子膜における分子構造と混合様式および分子配向、組成と混合形態および分子配向等の検討から、2成分混合単分子膜における混合挙動（分子混合の発現する条件）および分子混合による極性分子の配向制御について述べる。次に分子混合により極性分子の配向を制御した混合単分子膜における高効率二次非線形光学効果の発現について述べる。

4. 2 2成分混合単分子膜における混合挙動と分子配向

この節では、以下のような点から極性アゾベンゼン誘導体との混合膜における混合様式および分子配向について評価し、混合による極性アゾベンゼン誘導体の配向制御に関する指針を得る。

1. 分子構造と混合様式および混合様式の違い（分子混合あるいはドメイン混合）による分子配向の違い。
2. 分子混合系での混合様式、分子配向の組成依存性。
3. 分子混合系での混合挙動、分子配向に対する分子間凝集力の影響。

4. 2. 1 実験

成膜分子としては Fig. 4.1 に示す11種を用いた。 C_nOAZON_2 ($n=18, 14, 10$)、 $C_nOAZOCN$ は電子受容性の大きな親水基（ニトロ基、シアノ基）を有し、非線形感受率 β や極性の大きなアゾベンゼン誘導体である。 $C_nOAZOCOOH$ ($n=18, 14, 10$)、 $C_{18}OAZOCOOEt$ 、 $C_{18}OAZOS_2NH_2$ は極性アゾベンゼン誘導体と同じ骨格構造を有するアゾベンゼン誘導体で、電子受容性は小さいが親水性の高い親水基を有し成膜性や配向性に優れた成膜分子である。 $C_{18}NHBCOOH$ 、AAはアゾベンゼン誘導体と骨格構造の大きく異なるベンゼン誘導体およびアラキシン酸である。

極性分子（ C_nOAZON_2 、 $C_nOAZOCN$ ）とその他の成膜分子とを所定のモル比に混合したクロロホルム溶液から2成分混合単分子膜を水相上に展開し、親水処理した石英基板上に累積した。水相には特にことわらない限り超純水（ $17\text{M}\Omega$ ）を用い、温度は約 20°C とした。水面上あるいは累積した単分子膜の吸収スペクトルを測定することにより混合の様式および極性分子の配向性を評価した。

以下に、簡単に吸収スペクトルによる混合形態および分子配向の評価について述べる。

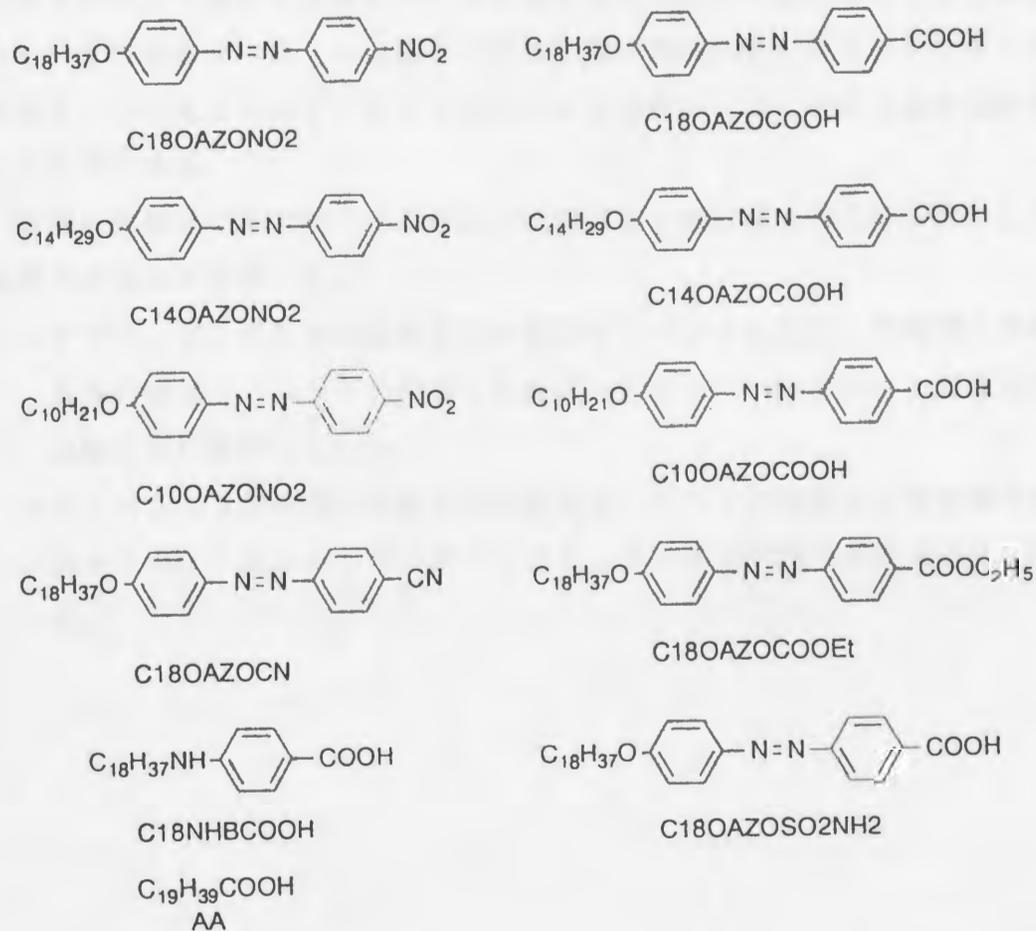


Fig.4.1 Molecular structures of amphiphiles employed in this study.

吸収スペクトルによる混合様式・分子配向の評価

混合様式による混合単分子膜の吸収スペクトルの違いをFig. 4.2に模式的に示している。単分子膜における混合の様式は、分子レベルでの混合とドメインレベルでの混合に分けることができる。ドメインレベルで混合する場合、混合単分子膜中のそれぞれのドメインは個々の単分子膜と同じものであるため、その吸収スペクトルは個々の単分子膜のスペクトルの単純な重ね合わせになると考えられる。これに対して分子レベルで混合する場合は、分子間の相互作用が1成分単分子膜とは変化するため、その吸収スペクトルは個々の単分子膜の単純な重ね合わせにはならないはずである。このようにして、吸収スペクトルから単分子膜における混合様式を評価することができる。

配向の評価は2章で述べたように、吸収強度と吸収極大波長の変化とから以下の基準で定性的に評価した。

- ・アゾベンゼン発色団の長軸方向の遷移モーメントに起因した吸収と長軸と垂直方向の遷移モーメントに起因した吸収との比 A_L/A_S が小さいほど分子は膜の法線方向に配向している。
- ・アゾベンゼン発色団の長軸方向の遷移モーメントに起因した吸収極大波長が溶液よりもより高エネルギー側へシフトしているほど膜の法線方向に配向している。

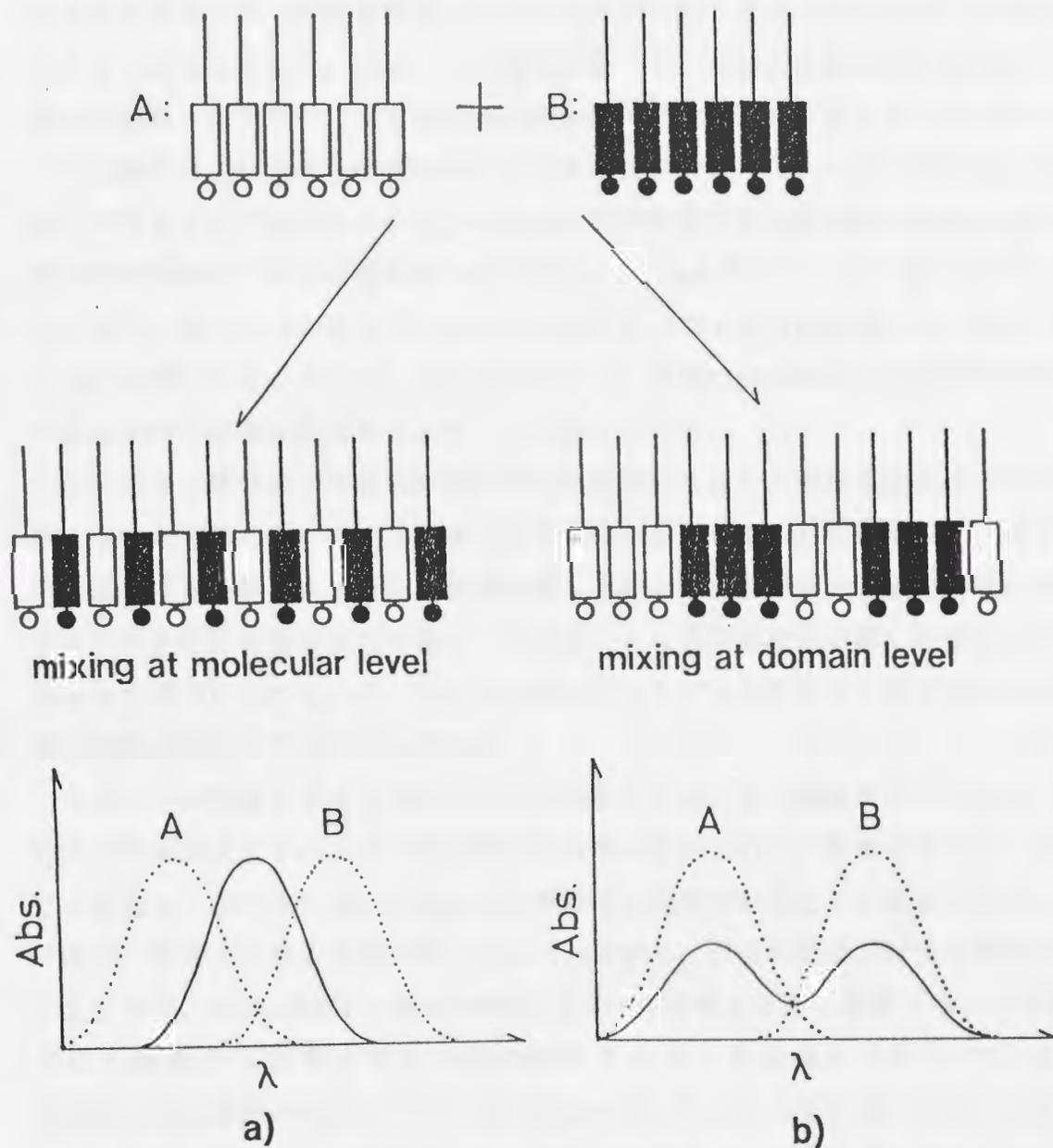


Fig. 4.2 Absorption spectra of two-component mixed monolayer: a) molecules are mixed each other at molecular level, and b) single-component domains are mixed.

4. 2. 2 結果および考察

分子構造と混合様式・分子配向

最初に、極性分子と同じ分子骨格を有するアゾベンゼン誘導体との混合膜の混合様式および分子配向を評価した。まず混合単分子膜とそれぞれ単独の単分子膜の π -A曲線を比較してみる。Fig. 4.3に例として極性アゾベンゼン誘導体C180AZON02と親水基としてエトキシカルボニル基を有するC180AZOC00Etとを1:1のモル比で混合した単分子膜の π -A曲線を示す。C180AZOC00Etは鋭い立ち上がりと高い崩壊圧を有する π -A曲線を示した。また、その極限面積(π -A曲線の直線部分を表面圧0に外挿した面積)はアゾベンゼン発色団の断面積(約 25 \AA^2)にほぼ等しい 26 \AA^2 であり、成膜性および分子配向性の高いことが示唆される。Fig. 4.4の水面単分子膜の吸収スペクトルからわかるように、C180AZOC00Et単分子膜の吸収極大波長は 300 nm とC180AZOC00Etのヘキサン溶液の 350 nm より 50 nm も高エネルギー側へシフトしている。また、 A_L/A_S の値もクロロホルム溶液が2.8であるのに対して、単分子膜は0.5と非常に小さくなった。これらのことは、C180AZOC00Et分子が単分子膜中で膜の法線方向に高度に配向していることを示している。

これに対し極性分子であるC180AZON02は崩壊圧も低く、極限面積は約 10 \AA^2 と非常に小さなものであった。これは2章でも述べたように、1)親水基として電子受容性の高いニトロ基を有するため極性が高くそのため分子が単分子膜を形成した場合非常に大きな静電的反発力が働く、2)またニトロ基は親水性が低く水面に分子を付着させる能力に欠けている、といった理由から2次元的な単分子膜ではなく3次元的な結晶を形成しているためである。

この2つの成膜分子を1:1のモル比で混合した膜の π -A曲線を見てみると、比較的高い崩壊圧とアゾベンゼン発色団の断面積に近い 28 \AA^2 の極限面積を示している。この結果は、混合膜において極性分子が高度に配向されたことを期待させる。

次に、吸収スペクトルの結果(Fig. 4.4 a))から、混合状態および配向状態について見てみる。C180AZON02:C180AZOC00Et=1:1の混合単分子膜の吸収スペクトルはそれぞれの成膜分子単独の単分子膜の吸収スペクトルの重ね合わせではなく、C180AZOC00Et単独の吸収スペクトルに非常に近い形となっている。このことは、この混合単分子膜において成膜分子が分子レベルで混合していることを示している。また、混合膜の分子長軸方向の遷移モーメントに起因した吸収のピーク波長は 305 nm とC180AZON02のヘキサン溶液の 380 nm に比べ大きく短波長シフトしていることがわかる。さらに、吸収強度の比 A_L/A_S の値は0.54とヘキサン溶液中の値3.2に比

べ非常に小さいことが示された。これらは、混合単分子膜内で極性分子C180AZON02が膜の法線方向に高度に配向していることを示している。極性分子が混合単分子膜中で分子レベルで混合することにより、極性分子間の静電的斥力が弱められ、さらに配向性の高い成膜分子の配列の中に取り込まれることにより高い配向性を示したものと考えられる。

Fig. 4.4 b)は極性分子C180AZOCNとC180AZOC00Etとを1:1のモル比で混合した単分子膜の吸収スペクトルを示したものである。C180AZON02:C180AZOC00Et=1:1の混合単分子膜とほとんど同じ形状のスペクトルとなっており、この系においても分子レベルの混合により極性分子の配向性が高められたことが示された。その他の分子骨格の類似したアゾベンゼン誘導体との混合膜も種々作製し同様の評価を行ったが、いずれの混合単分子膜においても π -A曲線、吸収スペクトルとも上述とほとんど同様の結果が得られた。以上のことより、親水基が異なる程度の非常に分子骨格の似通った分子と極性分子とは分子レベルで混合し、極性分子の配向性が高められることが確認された。

次に分子骨格の異なる成膜分子との混合を行った。Fig. 4.5は極性分子C180AZON02とベンゼン誘導体C18NHBC00Hとを混合した単分子膜の吸収スペクトルを示したものである。ベンゼン誘導体と混合した膜の吸収スペクトルは、ほぼそれぞれの単分子膜の吸収スペクトルの重ね合わせで表すことができる。このことから、この単分子膜ではドメインレベルでの混合がなされていることがわかる。

Fig. 4.6はアラキシン酸との混合膜の吸収スペクトルである。C180AZON02:AA=1:3のモル比に混合した場合の吸収ピーク波長は350nmとC180AZON02の単独膜とかわりなかった。サイトパーコレーション過程では1:4のモル比においても平均クラスターサイズが2.3分子となることが計算されている。⁴⁾このことから考えると、この程度のモル比では分子混合が起きていても確率的にC180AZON02単独のドメインが形成される可能性が有り、見かけ上スペクトルに変化がみられないことが考えられる。よって、さらにC180AZON02:AA=1:50とアラキシン酸の量を多くした混合膜を作製した(この場合50層累積し吸収スペクトルを測定した)。もし分子混合していれば発色団間の相互作用は弱められこの混合膜の吸収ピーク波長は溶液状態のものに近づくはずである。しかしこの場合も、ドメインサイズが発色団の電子的な相互作用長と同じオーダーになったためと考えられるスペクトルのブロードニングが見られるだけで、吸収ピーク波長に変化はみられなかった。ベンゼン誘導体と同様に分子構造の異なるアラキシン酸とはドメインレベルで混合することが示された。

Fig. 4.7は分子レベルで混合している単分子膜 (C180AZON02:C180AZOC00Et=1:1) およびドメインレベルで混合している単分子膜 (C180AZON02:aa=1:3) とアラキン酸とを交互に15層ずつ累積したヘテロY型非対称LB膜における分子配向性を直線偏光二色性により定量的に評価した結果を示している。ドメインレベルで混合しているアラキン酸との混合膜の場合では、当然分子配向性はC180AZON02の単独膜と変わらず低いままであり、その二色比 A_p/A_s の値は小さいものである。しかし、C180AZON02:C180AZOC00Et=1:1混合膜の場合、分子混合により配向性は高められており、二色比は2.3と大きな値を示した。3章で用いた手法により具体的にオーダパラメタを求めてみると0.74となり、累積膜においても分子が膜の法線方向に高度に配向していることが示された。

以上のことから、分子レベルの混合を実現する上で分子骨格が類似していることが一つの重要な条件であること、分子レベルの混合により極性分子の配向が高められることが示された。Fig. 4.8に上述の3つの場合の混合様式および混合による分子配向変化を模式的に示した。

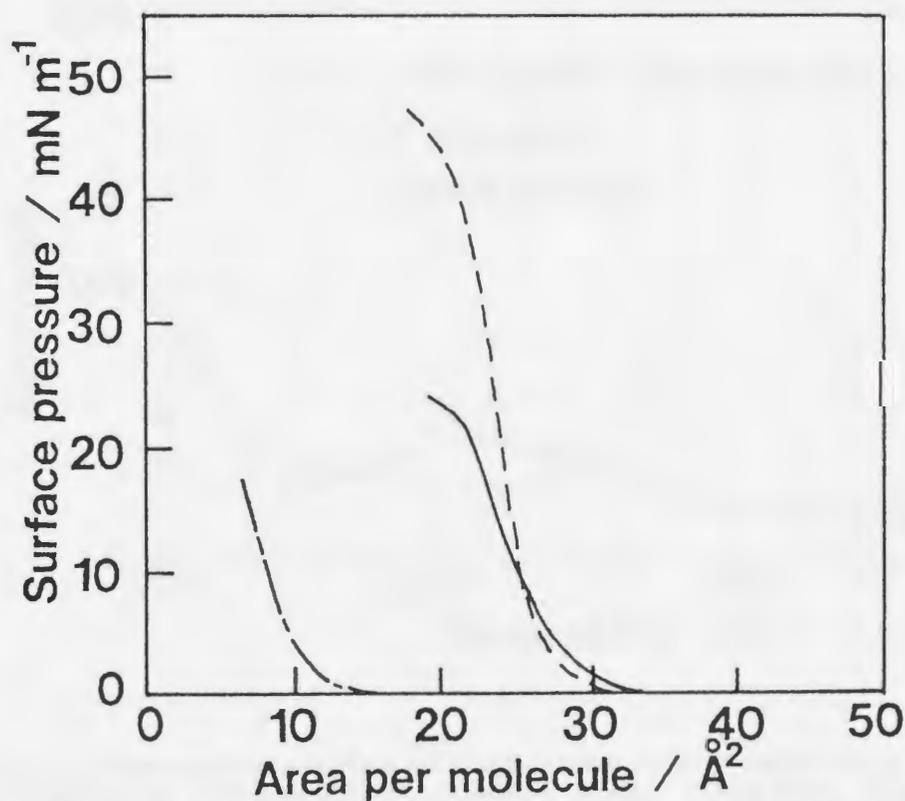
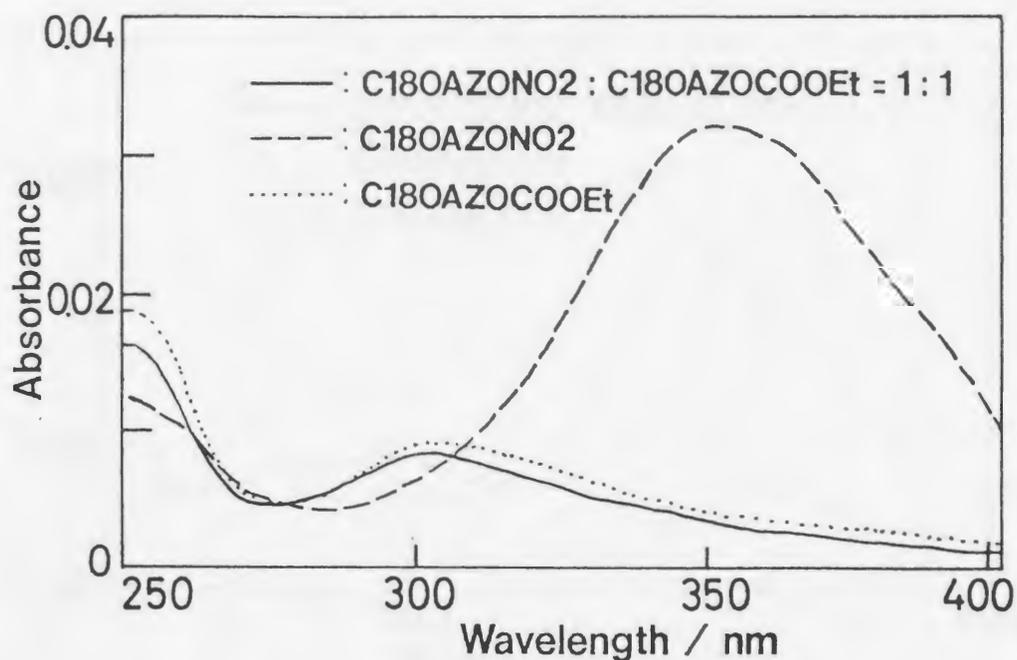
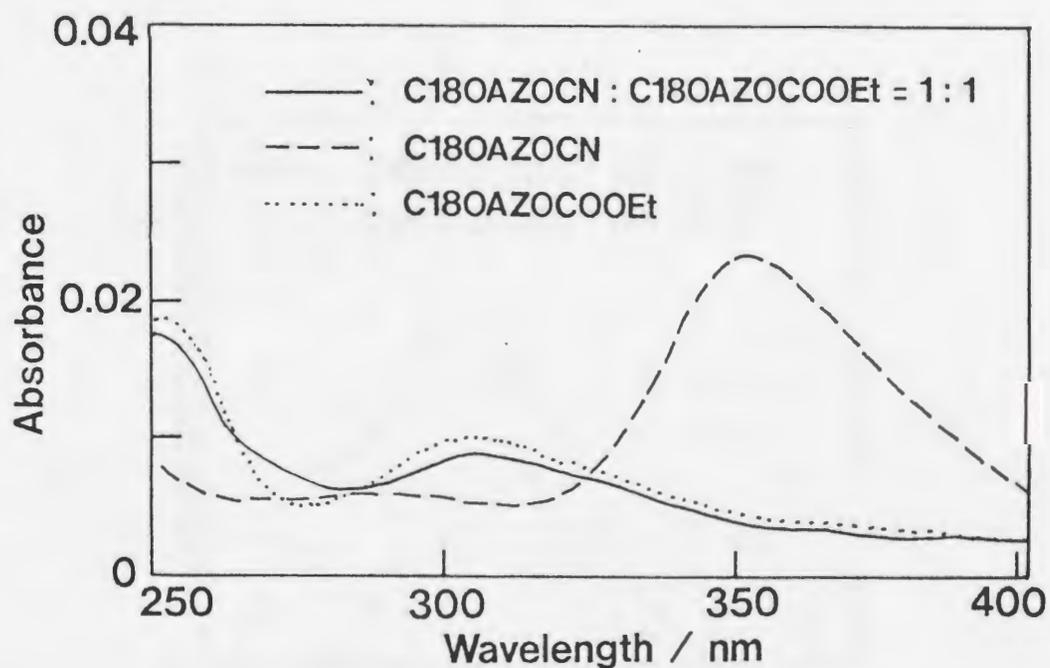


Fig. 4.3 π -A isotherms of azobenzene-linked amphiphile C180AZON)2 (dash-dotted line), C180AZOC00Et (broken line), and their mixture (solid line, C180AZON02:C180AZOC00Et=1:1).



a)



b)

Fig.4.4 Absorption spectra of azobenzene-linked amphiphile monolayers: a) C18OAZONO2:C18OAZOCOOEt=1:1 (solid line), C18OAZONO2 (broken line) and C18OAZOCOOEt (dotted line), and b) C18OAZOCN:C18OAZOCOOEt=1:1 (solid line), C18OAZOCN (broken line) and C18OAZOCOOEt (dotted line).

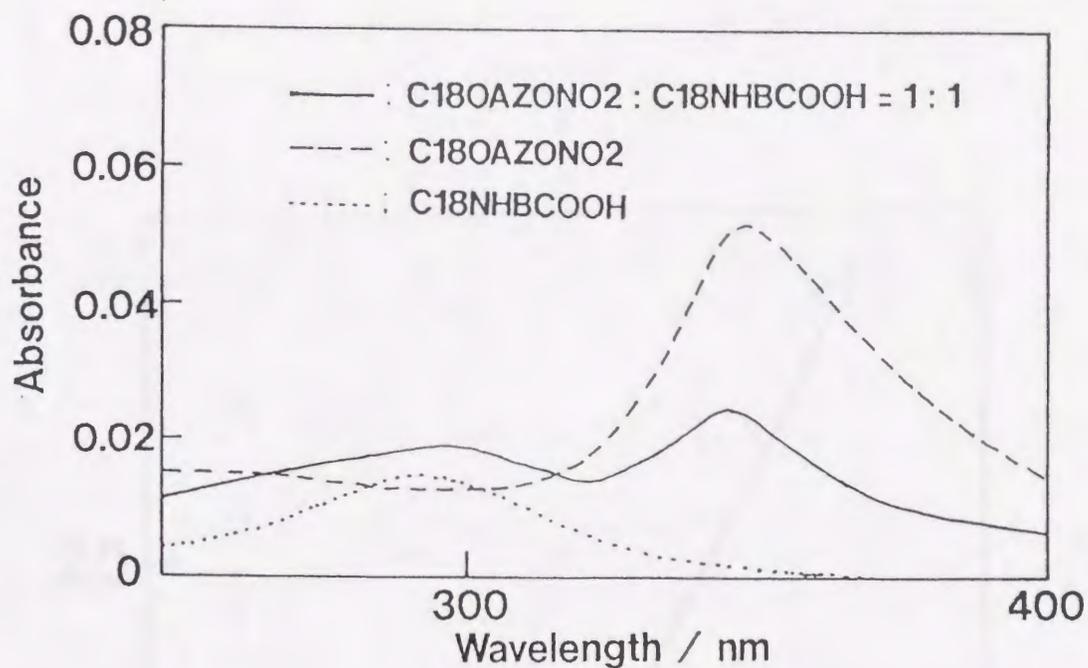


Fig.4.5 Absorption spectra of monolayers: azobenzene-linked amphiphile C18OAZONO2, benzene-linked amphiphile C18NHBCOOH, and their mixture (C18OAZONO2:C18NHBCOOH=1:1).

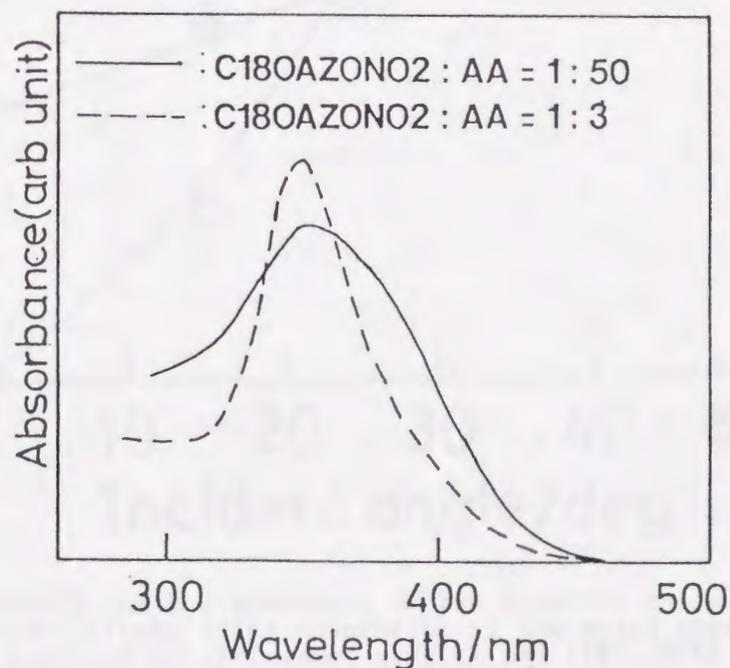


Fig.4.6 Absorption spectra of mixed monolayers: C18OAZONO2:AA=1:3 (broken line) and LB film of C19OAZONO2:AA=1:50 with 50 layers(solid line).

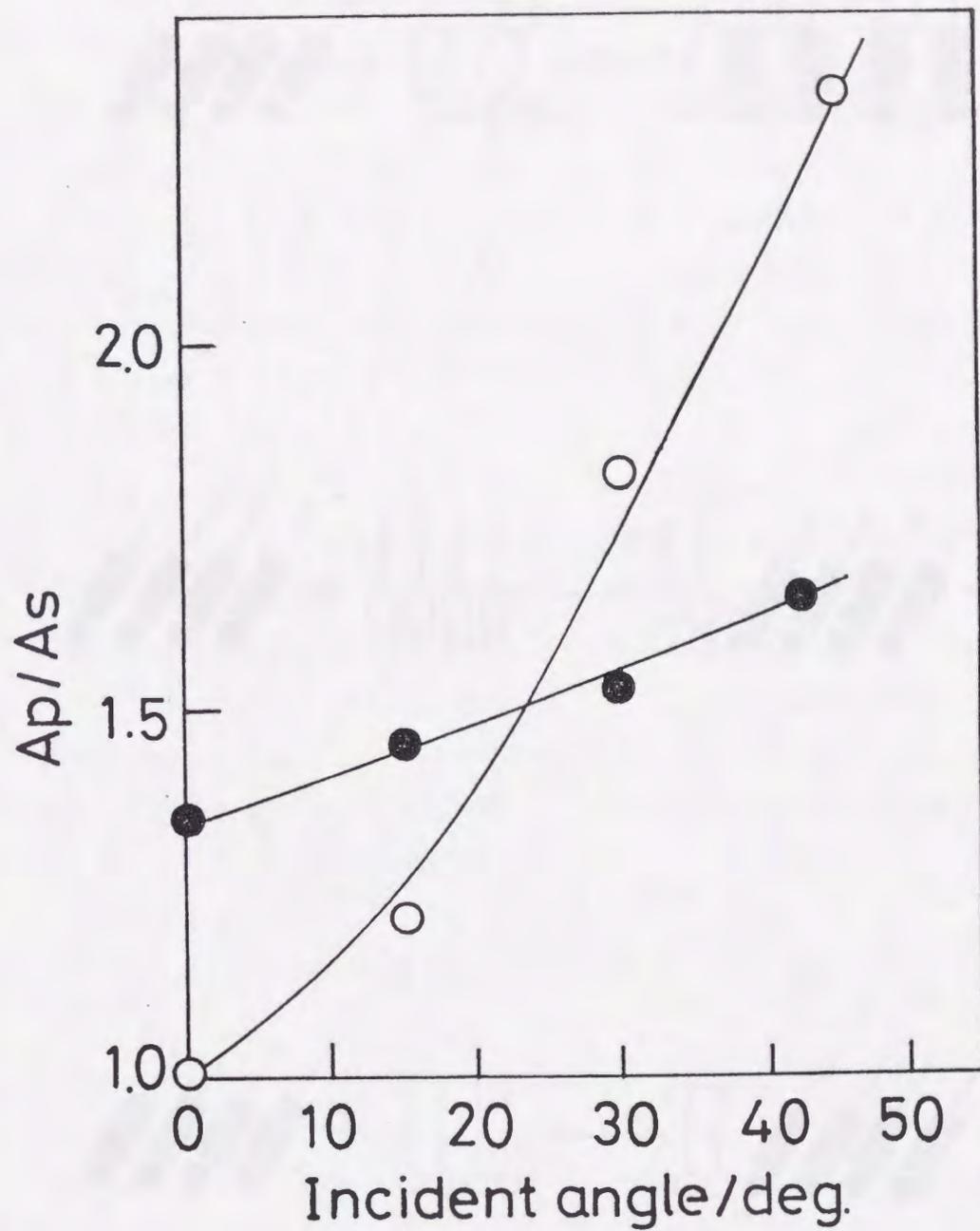
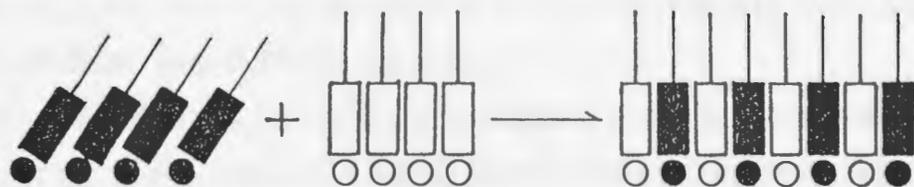
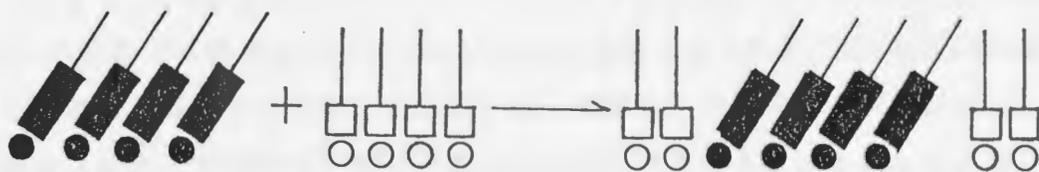


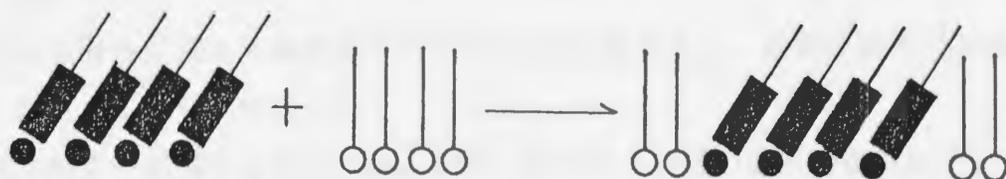
Fig.4.7 Incident angle dependences of the dichroic ratio A_p/A_s of the alternating multilayer films consisting of the mixed monolayers: C18OAZON02:C18OAZOC00Et=1:1 (open circle) and C18OAZON02:AA=1:3 (solid circles).



a)



b)



c)

Fig. 4.8 Schematic representation of mixing and molecular orientation in mixed monolayers: a) azobenzene-linked amphiphile and homologous azobenzene-linked amphiphiles, b) azobenzene-linked amphiphiles and benzene-linked amphiphile and c) azobenzene-linked amphiphile and arachidic acid.

アゾベンゼン誘導体混合単分子膜における混合様式・分子配向の組成依存性

分子レベルでの混合により極性アゾベンゼン分子の配向が高められた系において、組成と混合様式および分子配向との関係について詳しく検討した。ここでは、ニトロ基およびカルボキシル基を有するアゾベンゼン誘導体 (C180AZON02およびC180AZOC00H) の混合膜を取り上げた。

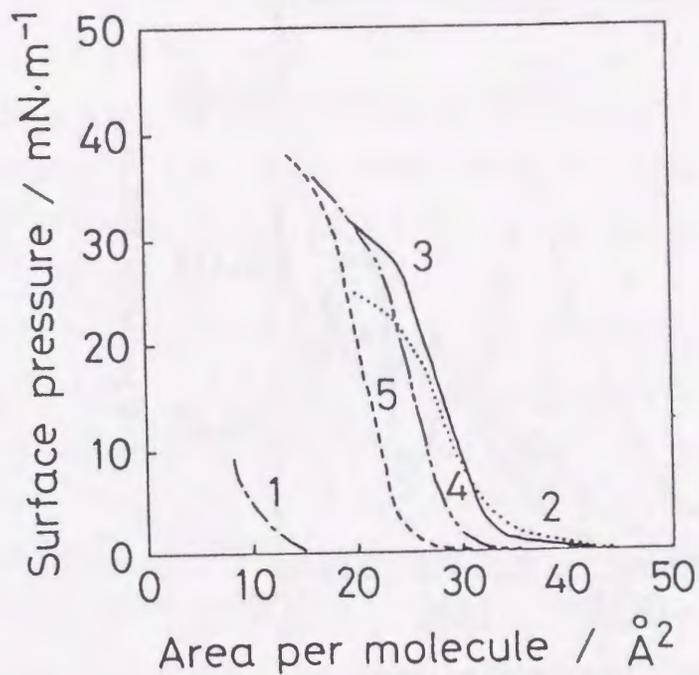
Fig. 4.9に組成を変えて測定した π -A曲線とそれから得られる極限面積の組成依存性を示す。図からわかるように組成がC180AZON02:C180AZOC00H \leq 2:1の範囲では極限面積はC180AZOC00Hの単独膜と変わらず、この範囲の組成では分子レベルでの混合が起こっていることが予想される。また、これ以上極性分子C180AZON02の量を多くしていくと極限面積は次第に減少していく。この範囲の組成では、分子レベルで混合できない過剰の極性分子C180AZON02が単独のドメインを形成し始めるため極限面積が減少するものと考えられる。この混合挙動は吸収スペクトル (Fig. 4.10) に明確に反映されている。

Fig. 4.10に混合膜の吸収スペクトルを示す。組成がC180AZON02:C180AZOC00H \leq 2:1の範囲では吸収スペクトルにほとんど変化は見られず、C180AZOC00H単独のものと酷似したものとなった。このことは、成膜分子が分子レベルで混合し、またその混合に起因して極性分子の分子配向が高められていることを示している。さらに、この組成以上にC180AZON02の割合を多くすると、C180AZON02単独の単分子膜の吸収ピーク波長に対応する350nmに吸収が見られるようになり、C180AZON02の割合の増加とともに大きくなっていく (Fig. 4.11)。これは過剰のC180AZON02分子が単独のドメインを形成し、その割合が増加していくことを示している。

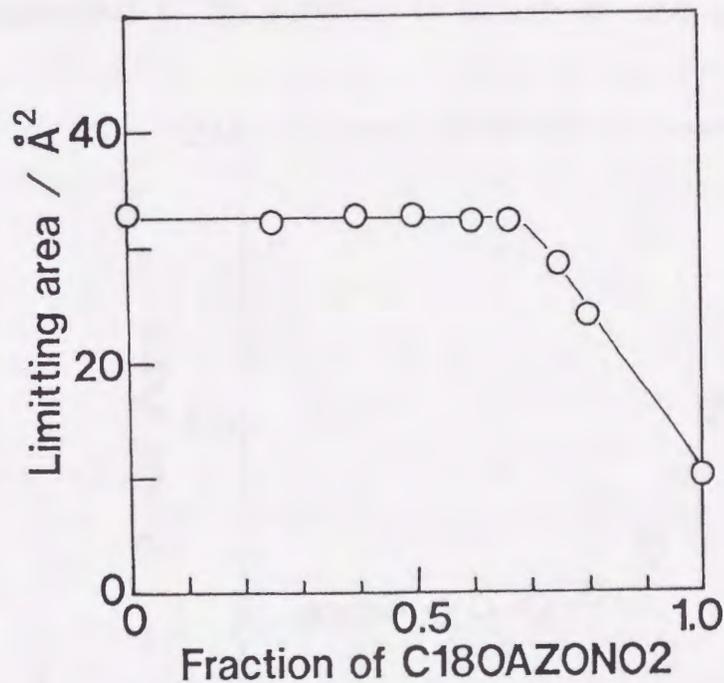
よって、

- 1) この2成分混合単分子膜において分子レベルの混合はかなり広い組成範囲で起こる。
- 2) ある割合を越えて極性分子C18AZON02が含まれると、過剰な極性分子は相分離し単独ドメインを形成する。

以上のことが明らかとなった。また、このように広い組成範囲で分子レベルの混合が起こることから、分子は二次元格子をランダムに埋めるように分子混合しているものと考えられる。



a)



b)

Fig.4.9 a) π -A isotherm of azobenzene-linked amphiphile monolayers: 1; C18OAZON02, 2; C18OAZOC00H, 3; C18OAZON02:C18OAZOC00H=2:1, 4; C18OAZON02:C18OAZOC00H=3:1 and 5; C18OAZON02:C18OAZOC00H=4:1.

The subphase is deionized water (17 Mohm).

b) The dependence of the limiting area of mixed monolayers (C18OAZON02+C18OAZOC00H) on the fraction of C18OAZON02.

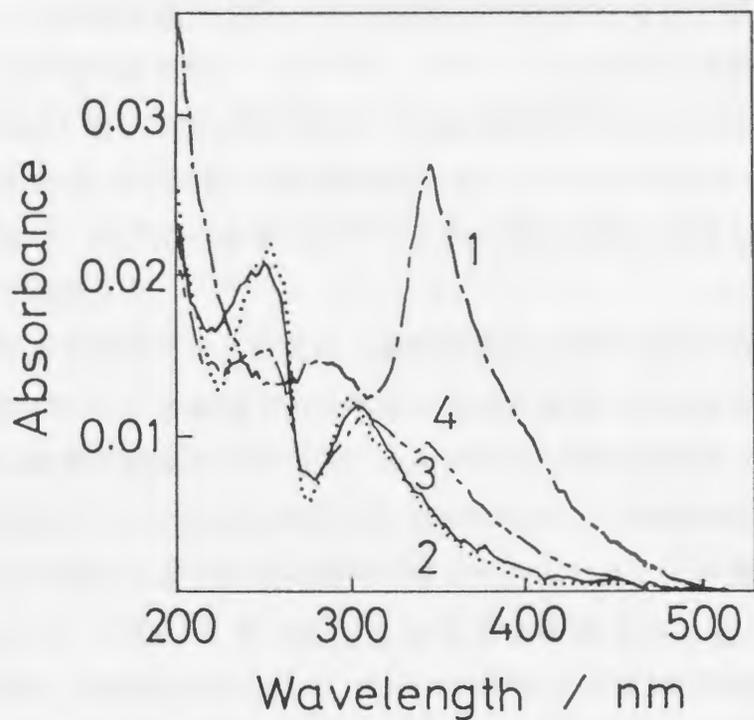


Fig.4.10 Absorption spectra of azobenzen-linked amphiphile monolayers: 1; C18OAZON02, 2; C18OAZOC00H, 3; C18OAZON02:C18OAZOC00H=2:1, 4; C18OAZON02:C18OAZOC00H=3:1. The subphase is deionized water (17 Mohm).

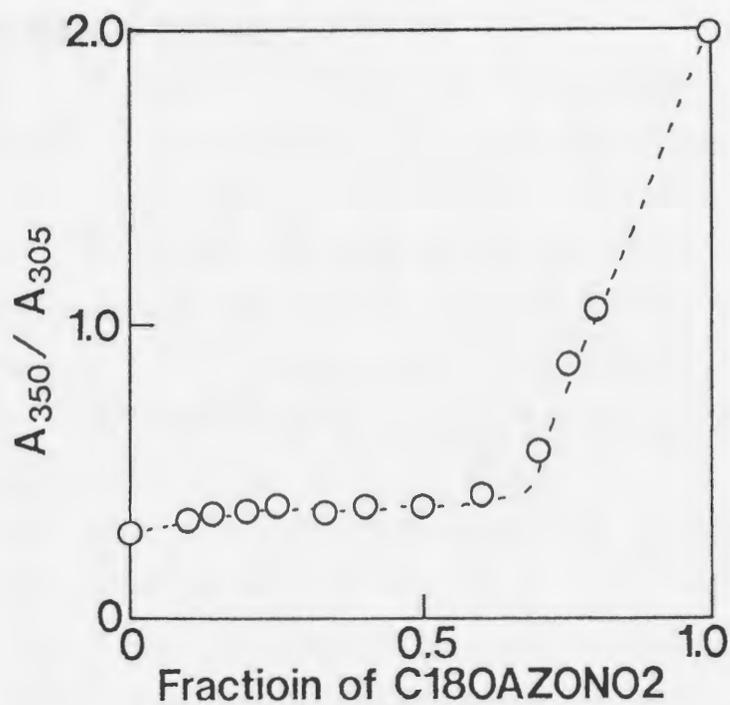


Fig.4.11 The ratio of absorbance at 305 nm and that at 350 nm of mixed monolayers (C18OAZON02+C18OAZOC00H) as a function of the fraction of C18OAZON02.

アゾベンゼン誘導体混合単分子膜での混合挙動に対する分子間凝集力の影響

アルキル鎖長を炭素数にして18、14、10と変えた成膜分子 (C_nOAZON_2 、 $C_nOAZOCOOH$) 用い3種の混合膜系 ($C_{18}OAZON_2+C_{18}OAZOCOOH$ 、 $C_{14}OAZON_2+C_{14}OAZOCOOH$ 、 $C_{10}OAZON_2+C_{10}OAZOCOOH$) について以下の点から混合様式および分子配向を評価し、分子間の凝集力がどのように混合挙動に影響を与えるのかということについて検討した。

1. アルキル鎖長を変えた際の、混合様式および分子配向の組成依存性の変化
 2. $C_nOAZOCOOH$ が遊離酸である場合と2価金属塩である場合の組成依存性の変化
- ここでは簡単に結果だけ述べる。カルボキシル基が遊離酸の場合、 $C_{18}OAZON_2:C_{18}OAZOCOOH \leq 2:1$ 、 $C_{14}OAZON_2:C_{14}OAZOCOOH \leq 2:3$ 、 $C_{10}OAZON_2:C_{10}OAZOCOOH \leq 1:2$ の組成で分子混合し極性分子の配向が高められていることが確認された。水相の条件を $BaCl_2$ 2×10^{-4} M pH=9とし2価金属塩 (Ba塩) とした場合では、 $C_{18}OAZON_2:C_{18}OAZOCOOH \leq 3:1$ 、 $C_{14}OAZON_2:C_{14}OAZOCOOH \leq 3:2$ 、 $C_{10}OAZON_2:C_{10}OAZOCOOH \leq 2:3$ の組成で分子混合および極性分子の高配向化が確認された。以上の結果から、アルキル鎖長の長いものほど、またカルボキシル基を有する成膜分子が遊離酸であるより2価金属塩であるほうが、言い換えればより分子間凝集力を大きくした系においてより高い割合で極性分子 C_nOAZON_2 を分子混合でき、その配向を高め得ることが明らかとなった。

4. 3 分子混合による分子配向制御および高効率二次非線形光学効果発現

4. 3. 1 実験

試料としては、 $C_{60}OAZON_2$ と $C_{60}OAZOCOOH$ とを所定のモル比で混合した単分子膜を石英基板上に1層累積したものをを用いた。

二次非線形光学効果の評価は、3章と同様にNd:YAGレーザを用いた第二次高調波発生の実験により行った。ただし、基本波としてp偏光だけでなくs偏光のレーザ光を用いて測定を行い、それぞれの偏光に対する高調波強度の比 P_p/P_s から二次非線形感受率だけではなく、以下の式を用いて単分子膜内における分子の平均配向角 $\langle\phi\rangle$ を求めた(ϕ は膜の法線と分子とのなす角)。⁵⁾

$$\tan^2\langle\phi\rangle = \frac{\sin^2\theta_1}{f(\theta)(P_p/P_s)^{1/2} - 3\cos^2\theta_1} \quad (4.1)$$

$$f(\theta) = \left[\frac{(\cos\theta_1 + \cos\theta)(n_1\cos\theta + \cos\theta_1)}{(\cos\theta + \cos\theta_1)(n_1\cos\theta_1 + \cos\theta)} \right]^2 \quad (4.2)$$

ここで、 n_1 は基本波に対する膜の屈折率、 θ は基本波の入射角、 θ_1 は基本波の膜内での屈折角である。この式の導出の詳細は付録2に示している。

4. 3. 2 結果および考察

分子混合による高効率二次非線形光学効果の発現

Fig. 4.12に $C_{18}OAZON_2:C_{18}OAZOCOOH=3:1$ の混合単分子膜およびそれぞれの成膜分子単独の単分子膜にp偏光の基本波を入射した際の第二次高調波強度の基本波入射角依存性を示す。第二次高調波強度はフリンジパターンを描いているが、前にも述べたように基板の両面に単分子膜が累積されているためである。 $C_{18}OAZON_2$ の場合、三次元結晶化しているため非対称分子配向の割合が非常に小さくなっており、第二次高調波はほとんど観測されていない。これに対し、混合膜では第二次高調波が観測され、 $C_{18}OAZON_2$ が高度に配向していることに起因してその強度は $C_{18}OAZOCOOH$ 単分子膜の5倍以上になっている。

次に、この混合膜における極性分子のモル分率と第二次高調波強度との関係を示す。Fig. 4.13は第二次高調波強度の入射角依存性で得られるフリンジパターンの入射角 45° でのエンベロープの値を $C_{60}OAZON_2$ ($n=18, 14, 10$)のモル分率に対してプロットしたものであり、a)が水相を超純水(17Mohm)とし $C_{60}OAZOCOOH$ を遊離酸とした場合、b)が水相を $BaCl_2 \cdot 2 \times 10^{-4} M$ pH=9とし $C_{60}OAZOCOOH$ をBa塩とした場合である。いずれの場合も、4.2節で求めた分子混合が達成されている領域では、

C_nOAZON₂の割合が大きくなるに従い第二次高調波強度は増大している。さらに、C_nOAZON₂の割合を大きくしていくと、SHG不活性なC_nOAZON₂の単独相が相分離してくるためその強度は急速に減少している。アルキル鎖長で比較してみると、アルキル鎖長の長いものほどより多くのC_nOAZON₂を分子混合できるため第二次高調波強度の増大が顕著になっている。遊離酸の状態とBa塩の状態とを比較してみると、Ba塩の場合の方がより第二次高調波強度が増大していることがわかる。

それぞれの水相条件で最も大きな第二次高調波強度を示した膜の二次非線形感受率は、水相を超純水とした場合、C₁₈OAZON₂:C₁₈OAZOCOOH=2:1の単分子膜で 9.1×10^{-8} esu、水相をBaCl₂水溶液とした場合、C₁₈OAZON₂:C₁₈OAZOCOOH=3:1の単分子膜で 1.1×10^{-7} esuとなった。いずれもC₁₈OAZOCOOH単独膜の値 4.5×10^{-8} esuより二倍以上大きな値であった。

以上のことから、

- 1) 分子混合している領域では極性分子の配向が高められており、極性分子の割合が大きくなるに従い第二次高調波強度が増大する。これに対し、相分離が起こっている領域では第二次高調波発生に不活性な極性分子の単独ドメインが形成されるため、極性分子の割合が大きくなると急速に第二次高調波強度は減少する。
- 2) 分子混合による第二次高調波強度の増大効果は、アルキル鎖長の長いものほど大きく、遊離酸の場合よりもBa塩の場合の方が大きい。言い換えれば、分子間凝集力の大きなものほど増大効果は顕著である。

が明らかになった。

混合単分子膜における極性分子の配向の組成依存性

実験の項で述べた手法を用い、極性分子の配向の組成依存性を定量的に評価してみた。試料としては、水相をBaCl₂水溶液として作製した混合単分子膜を用いた。結果をFig. 4.14およびTable 4.1に示す。C_nOAZOCOOH単独膜についてみると、アルキル鎖長の長いものほど高い分子配向が得られているのがわかる。この結果は、2章のはじめに述べた高配向を得るための分子設計指針と一致した結果である。次に混合膜における分子配向性について見てみると、分子混合している領域ではほぼC_nOAZOCOOH単独膜と同程度の高い配向性を示すが、極性分子の割合が大きくなり分子混合に関する臨界の組成になってくるとその配向性が低くなっていくのがわかる。これは、極性分子の割合が大きくなっていくと分子間の反発力が大きくなるためそ

れを緩和しようと分子配向性が低くなっていくものと考えられる。

以上より、分子混合により極性分子の配向が高められることが定量的にも示された。

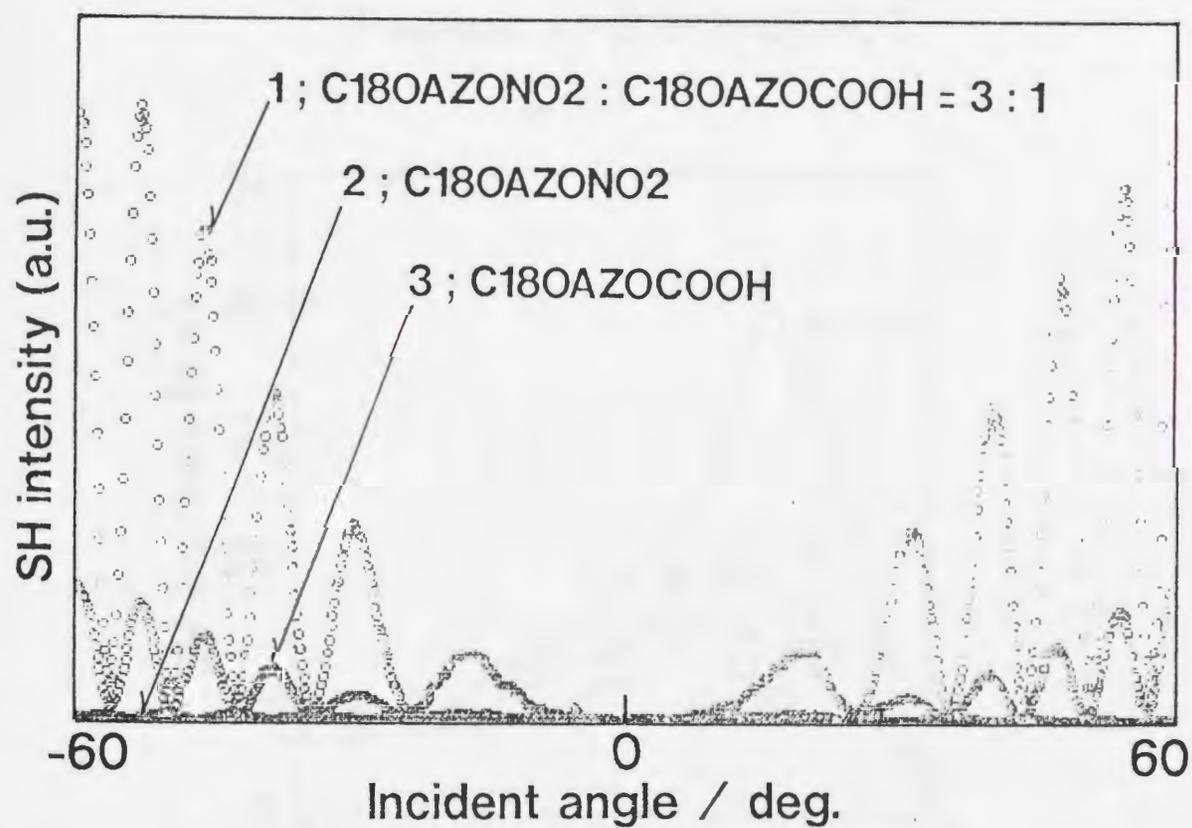
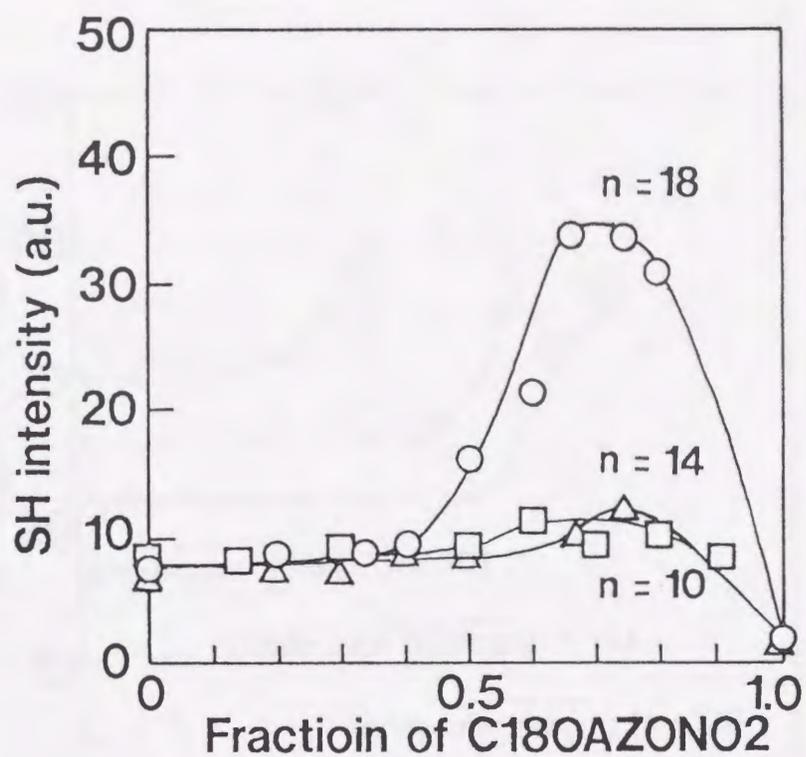
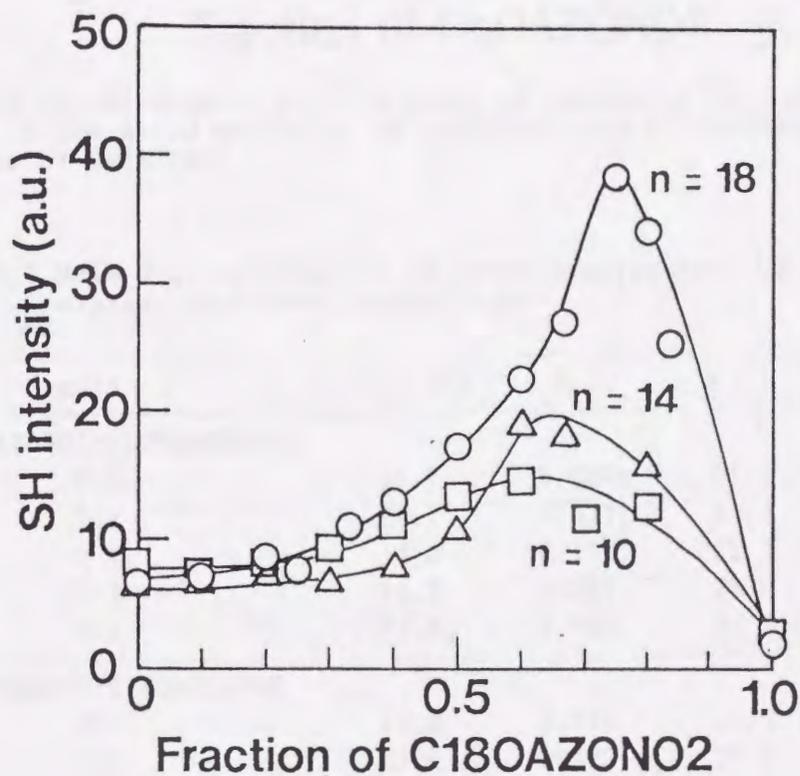


Fig.4.12 Second-harmonic intensity of azobenzene-linked amphiphile monolayers as a function of the incident angle: 1; C18OAZONO2:C18OAZOCOOH=3:1, 2:C18OAZONO2, 3:C18OAZOCOOH.



a)



b)

Fig.4.13 The dependence of SH intensity of the mixed monolayer on the fraction of $C_nOAZONO_2$: a) subphase is deionized water (17 Mohm) and b) subphase is $BaCl_2$ aqueous solution ($2 \times 10^{-4} M$, $pH=9$).

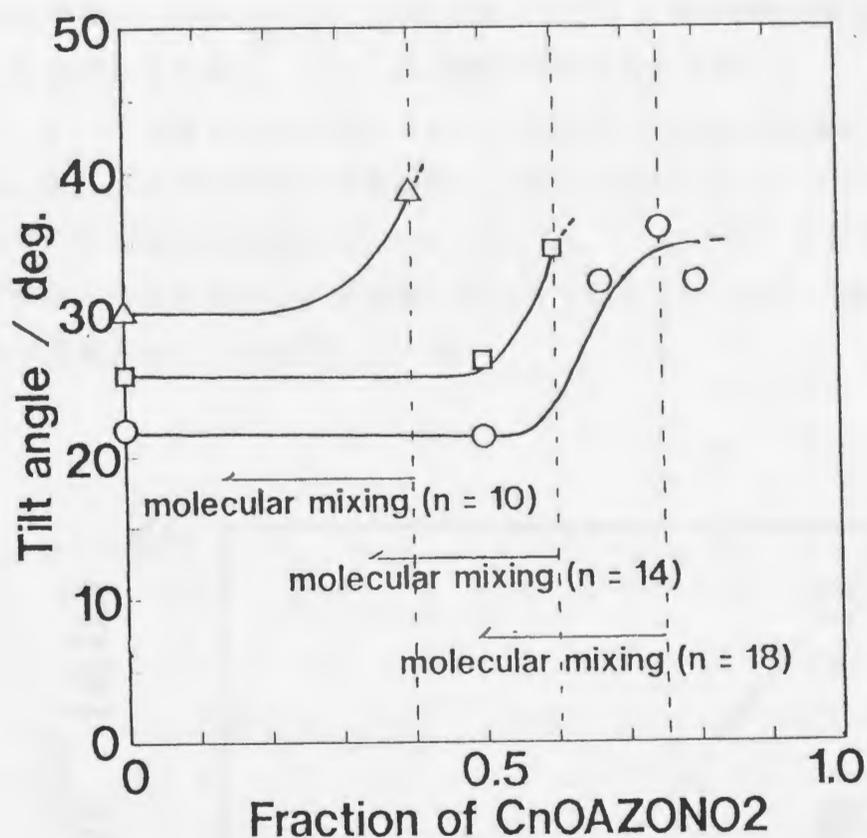


Fig. 4.14 The dependence of tilt angle of molecular long axis to the film normal in the mixed monolayer of CnOAZONO2 and CnOAZOCOOH on the fraction of CnOAZONO2.

Table 4.1 Molecular orientation in noncentrosymmetric LB films of azobenzene-linked amphiphiles

Sample	P_p/P_s	a	ϕ (°)
C18OAZONO2:C18OAZOCOOH			
0:1	35.7	0.0805	21.9
1:1	37.7	0.0771	21.4
2:1	14.0	0.197	32.1
3:1	11.2	0.265	36.0
4:1	13.9	0.199	32.2
C14OAZONO2:C14OAZOCOOH			
0:1	23.2	0.116	25.7
1:1	21.1	0.127	26.7
3:2	12.1	0.237	34.5
C10OAZONO2:C10OAZOCOOH			
0:1	16.0	0.169	30.0
2:3	10.0	0.316	38.5

混合単分子膜からなる非対称LB膜の二次非線形光学効果

C18OAZON02:C18OAZON02=1:1の混合膜とアラキシン酸との交互累積膜（ヘテロY型非対称LB膜）を作製し、その二次非線形光学効果を評価した。

Fig. 4.15にp偏光の基本波を入射した際の第二次高調波強度の累積層数依存性を示す。第二次高調波強度は累積層数の2乗に比例しており、その強度は単分子膜の時同様C18OAZOCOOH単独膜の約2倍であった。このことは、混合単分子膜で実現された極性分子の高い配向性が累積膜においても保存されており、高い二次非線形光学効果が発現されたことを示している。

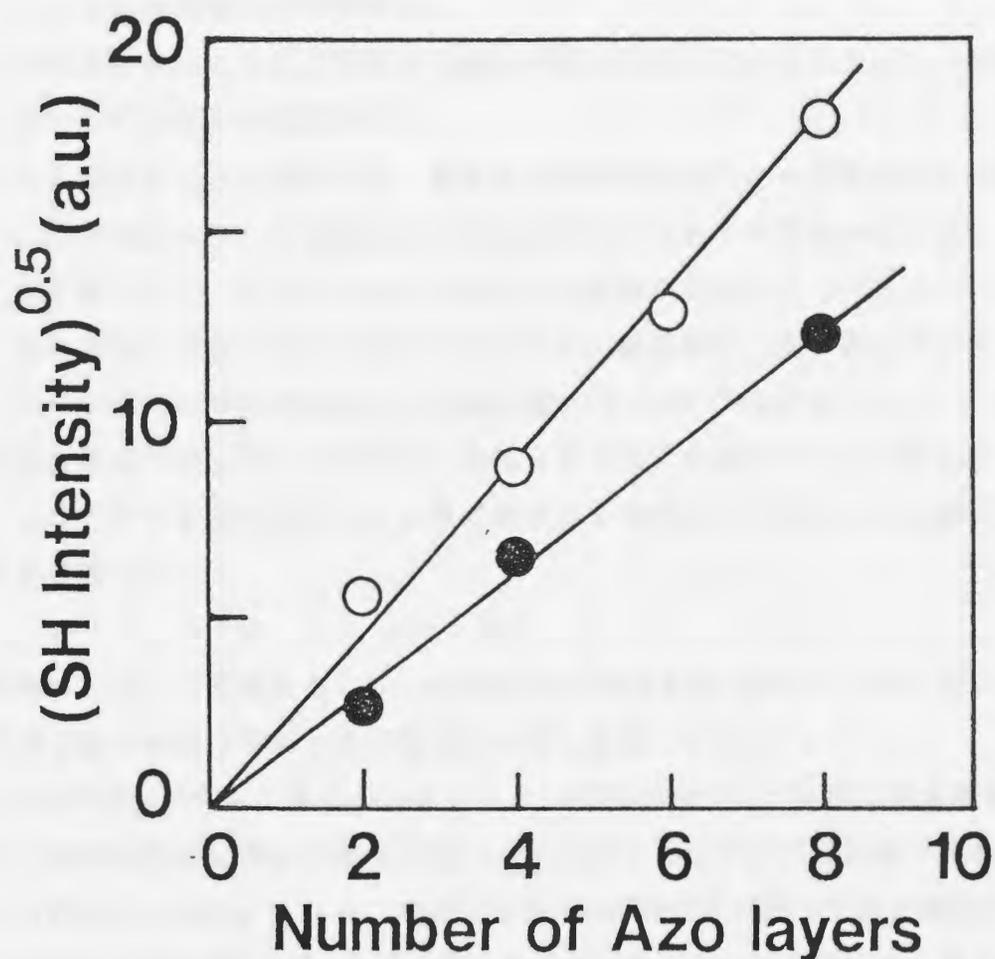


Fig.4.15 The dependence of second-harmonic intensity from alternating LB films of the mixed monolayer (C18OAZON02:C18OAZOCOOH=1:1) and arachidic acid monolayer on the number of deposited azobenzene layers.

4. 4 まとめ

極性アゾベンゼン誘導体Cn0AZON02を対象として、種々の成膜分子との混合単分子膜を作製し、その混合膜における混合様式、分子配向性さらには二次非線形光学効果を評価し、分子混合法が極性分子を高度に配向させた累積膜を作製するための有効な手法であり、この混合膜において高効率の二次非線形光学効果を発現しうることを示した。この章で明らかにしたことを以下にまとめる。

- 1) 分子混合は分子骨格の類似した分子間で起こる。
- 2) 分子混合は特定の組成で起こるのではなく、広い組成範囲で起こる。但し、極性分子の割合が大きくなり過ぎると、分子で混合した領域と極性分子単独のドメインとの領域に相分離する。
- 3) 分子混合が起こる組成範囲は成膜分子間の凝集力に依存しており、凝集力の大きいものほどその範囲は広い。
- 4) 分子混合している領域では、極性分子は混合相手である成膜分子と同様に高い配向状態にあり、相分離が生じる組成に近づくとその配向が若干低下する。
- 5) 分子混合している領域では、極性分子の配向が高められていることに起因して、高効率の二次非線形光学効果が発現する。混合膜の二次非線形感受率 $\chi_{eff}^{(2)}$ は C180AZON02:C180AZOC00H=3:1の混合膜で 1.1×10^{-7} esuであった。
- 6) 混合単分子膜において実現した極性分子の高い配向がアラキシン酸と交互に累積したヘテロY型の非対称LB膜においても保存され、高い二次非線形光学効果が発現する。

最後に、以上の結果をもとに、Bragg-Williams Modelからアゾベンゼン誘導体混合単分子膜での混合挙動と分子配向について考察してみる。

Cn0AZON02分子も分子構造から考えるとCn0AZOC00H分子と同様に親水基を水面に向け分子長軸を膜面に垂直に配向させパッキングすることが密な単分子膜を形成する上では合理的である。しかし、実際にはCn0AZON02分子の持つ大きな双極子モーメントのため、Cn0AZON02分子は単分子膜を形成できず3次元結晶化してしまう。そこで、Cn0AZON02分子の単分子膜を非常にエネルギーの高い状態にあるものとして仮想的に考え、混合膜の自由エネルギー a_m と組成との関係を以下の式に従いFig. 4.16に描いてみた。

$$a_m = \chi_A U_{AA} + \chi_B U_{BB} + k T \chi_A \ln \chi_A + k T \chi_B \ln \chi_B + \chi_A \chi_B \omega \quad (4.3)$$

ここで、 χ_A 、 χ_B はCn0AZONCOOHおよびCn0AZON02のモル分率を、 U_{AA} 、 U_{BB} はそれぞれ

れの単独相の内部エネルギーであり、 ω は混合膜において分子混合した場合とそれぞれの分子が単独相である場合との内部エネルギーとの差である。上式の右辺2項と3項は混合エントロピーによる自由エネルギーの変化を表している。⁶⁾

Aが $C_nOAZOCOOH$ 単分子膜の自由エネルギー、 B' が仮想的に考えた C_nOAZON_2 単分子膜の自由エネルギーである。分子混合はかなり広い組成範囲で起こっているので、上式から混合膜の自由エネルギーは破線で示すように常にそれぞれの単独相の自由エネルギーの和(線分 AB')よりも小さいことになる。すなわち、分子混合により極性分子間の斥力が緩和されることやエントロピー項の効果により混合膜の自由エネルギーは低下しており、もし C_nOAZON_2 単分子膜が実際に存在するのであれば、すべての組成において分子混合が起こってよいことを示している。しかし、実際には C_nOAZON_2 単分子膜は存在せず、 C_nOAZON_2 分子の割合が大きくなり斥力が増大し混合膜の自由エネルギーがあるレベルを越えると、 C_nOAZON_2 分子が相分離を起こし3次元結晶化するものと考えられる。この相分離が始まる臨界のエネルギーは分子が静電的な斥力に対しどれだけの分子間の凝集力を有しているかに依存していると考えられる。よって、アルキル鎖長の長いものほど凝集力が大きく臨界エネルギーが高くなるため、より高い割合で C_nOAZON_2 を分子混合できたものと考えられる。

次に、 C_nOAZON_2 の割合の少ない方から組成を3つの領域に分け、それぞれの領域における混合挙動と分子配向について考えてみる。臨界エネルギーを越えない範囲の組成(領域Ⅰ)では分子混合することにより極性分子間の斥力を緩和し、その斥力を分子間凝集力が十分支えることができ、分子は膜法線方向へ高度に配向し単分子膜を形成する。これにより極性分子の配向が高められる。この領域よりも極性分子の多い組成では、極性分子の相分離がすぐに起こるはずであるが、実際には分子配向を低下させることによりある程度系のエネルギーを低下させることができるため、さらに分子混合が起こる領域が存在する(領域Ⅱ)。このことが、相分離が起こる臨界の組成において分子の膜法線に対する配向角が大きくなった原因であろう。さらに極性分子の割合を大きくしていくと、単分子膜として許しうる配向変化を越えて自由エネルギーが高くなりついには極性分子の相分離が生じるようになる(領域Ⅲ)。

以上のように考えると、混合単分子膜における混合挙動や分子配向の変化を合理的に説明することができる。それぞれの領域における混合単分子膜の混合状態を示す模式図を Fig. 4.17に示す。

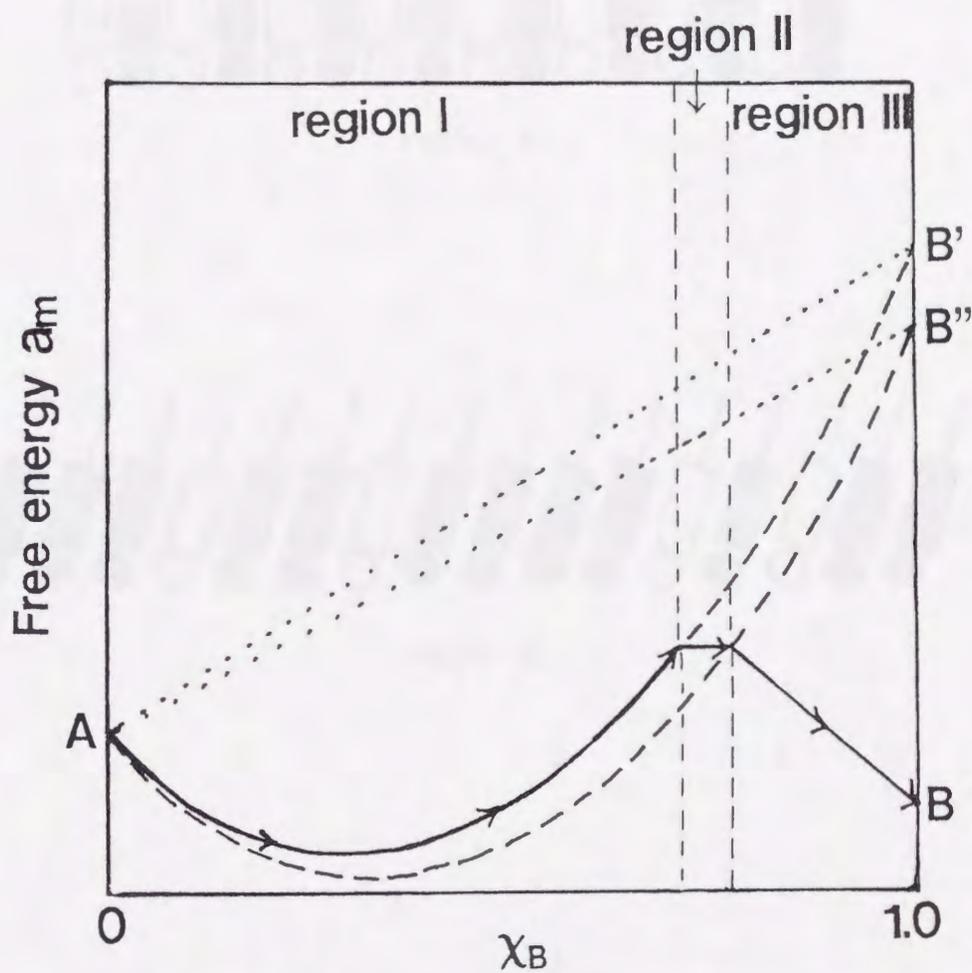
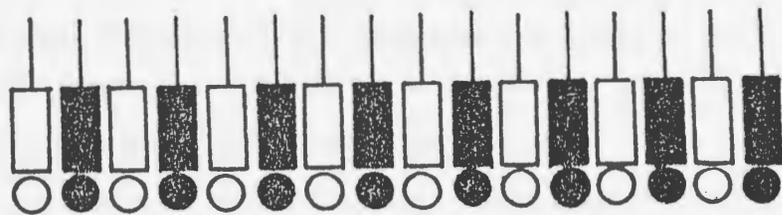
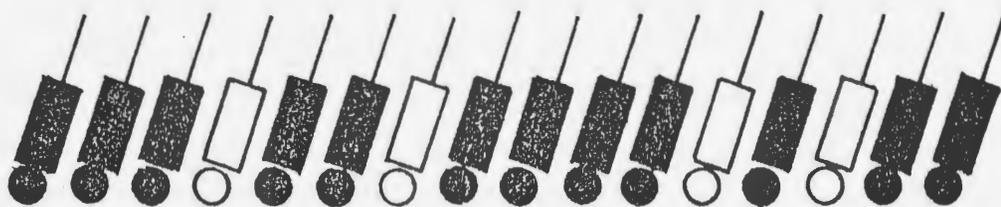


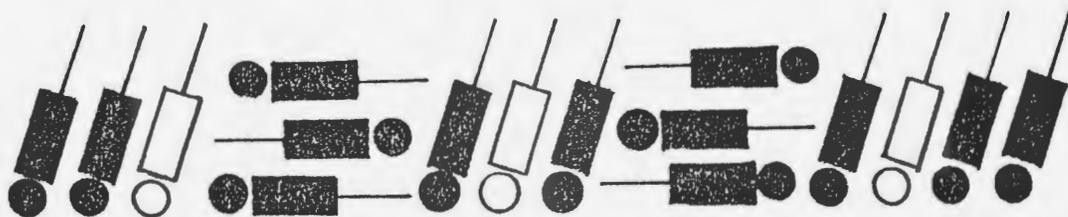
Fig.4.16 The free energy of the mixed monolayers of $Cn0AZON02$ and $CnAZOC00H$ as a function of fraction of $Cn0AZON02$.



region I



region II



region III

Fig.4.17 Schematic representation of molecular arrangement in the mixed monolayers of $C_{18}H_{35}NO_2$ and $C_{18}H_{33}O_2$.

参考文献

- 1) G.L.Gains Jr., J. Colloid Interface Sci., 21, 315 (1968).
- 2) H.Kuhn, Thin Solid Films, 178, 1 (1989).
- 3) X.Xu, M.Era, T.Tsutsui and S.Saito, Thin Solid Films, 178, 541 (1989).
- 4) F.Mojtabai, Thin Solid Films, 178, 1151 (1989).
- 5) M.G.Kuzyk, K.D.Singer, H.E.Zahn and L.A.King, J. Opt. Soc. Am. B, 6, 742 (1989).
- 6) キッテル熱物理学：丸善，1984，p264.

第5章

非対称Langmuir- Blodgett膜を用いた 導波路デバイス作製の試み

5. 1 はじめに

この非対称LB膜を非線形光学デバイスとして応用するためには、単に高い2次光非線形性を有するだけでなく、

○成膜性に優れ導波路として応用可能な膜厚(数 μm)まで容易に累積できること。

○使用波長において光学的に透明で質の高いLB膜として得られること。

といった条件を満たさなければならない。しかしながら、この条件を満たすLB膜はほとんど見いだされていないのが現状であった。よって、“LB膜が単分子膜を1層 \times 積み上げていく技術であり、その応用は分子オーダーの薄膜を構築できるという特性を生かしたものであるべきで、導波路などのようにバルクの(薄膜)材料として用いることは考えるべきでない。”といった見方もあった。

しかし、我々はフェニルピラジン誘導体 C12PPy (Fig. 5.1) を成膜分子として用いることにより数 μm の膜厚を有する非対称LB膜を作製することが可能であり、実際に導波路デバイス化が可能であることを示した。

フェニルピラジン誘導体はビフェニル基の一方のベンゼン環がピラジン環になったものである。このフェニルピラジン誘導体はピラジン環に生じる局所的な電子の片寄りに基づいた双極子相互作用により分子間凝集力が高められ、対応するビフェニル化合物よりもはるかに安定な単分子膜を形成する (Fig. 5.1)。¹⁾本章では、このフェニルピラジン誘導体の分子超分極率を評価した結果、およびフェニルピラジン誘導体非対称LB膜における凝集構造、二次非線形光学効果について評価した結果について述べる。つぎに、実際にフェニルピラジンLB膜の導波路化を行い、屈折率の波長分散の測定、それに基づいて導波路デバイスの設計を行った結果について述べる。

5. 2 フェニルピラジン誘導体非対称Langmuir-Blodgett膜の構造と二次非線形光学効果の評価

5. 2. 1 実験

試料

試料としては、2-(p-dodecanoxyphenyl)pyrazine-5-carboxylic acid (Fig.5.1、以下C12PPyと略す)を用いた。C12PPyは対応するニトリル化合物(2-(p-dodecanoxyphenyl)-5-cyanopyrazine)の加水分解により得た。ニトリル化合物は ref.2に従い合成した。精製はベンゼンからの再結晶により行った。

非対称LB膜の作製および凝集構造評価

非対称LB膜の作製は、協和界面科学社製二槽型ヘテロ膜作製装置を用いて行った。Fig.5.2にC12PPyおよびアラキンの π -A曲線を示す。C12PPyは約 50 mNm⁻¹の高い崩壊圧を示し、安定な単分子膜を形成していることがわかる。成膜条件は、水相をBaCl₂水溶液とし水温 20℃、表面圧をC12PPy、アラキンをとも 30 mN m⁻¹とした。C12PPyを基板引き上げ時にアラキンを基板引き下げ時に累積しヘテロY型の非対称LB膜を作製した。累積時の単分子膜の占有面積の変化および累積膜の吸光度の累積層数依存性から、この条件下ではほぼ累積比1で非対称LB膜が作製されることを確認している。

作製した非対称LB膜の凝集構造は紫外可視吸収スペクトルおよびX線回折から評価した。吸収スペクトルの測定にはKOHエタノール溶液で親水化処理した熔融石英基板上に累積したものを試料として用いた。またX線回折用の試料には、厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に単分子膜を60層累積したものをを用いた。測定は九州大学中央分析センターのStoe社製集中法X線回折計を用いて行った。

非対称LB膜における二次非線形光学効果の評価

二次非線形光学効果の評価は、Nd:YAGレーザー(波長 1.064 μ m、パルスエネルギー 200 mJ、パルス幅 20 nsec)を用いた第二次高調波発生(SHG)の実験により行った。実験手順は第3章で述べたとおりである。

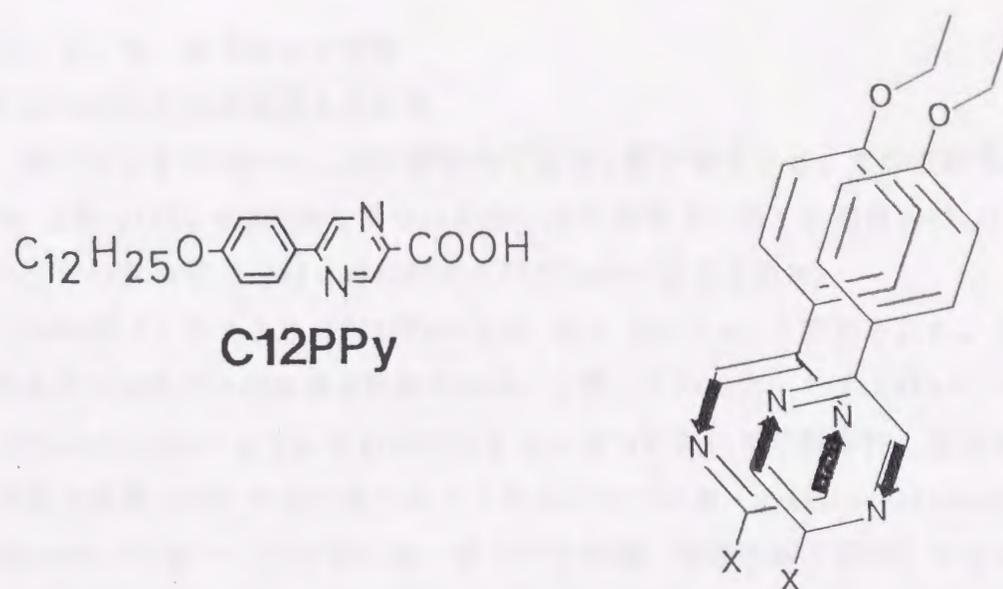


Fig.5.1 Molecular structure of phenyl pyrazine derivative C12PPy and scheme of multipole interaction between C12PPy molecules.

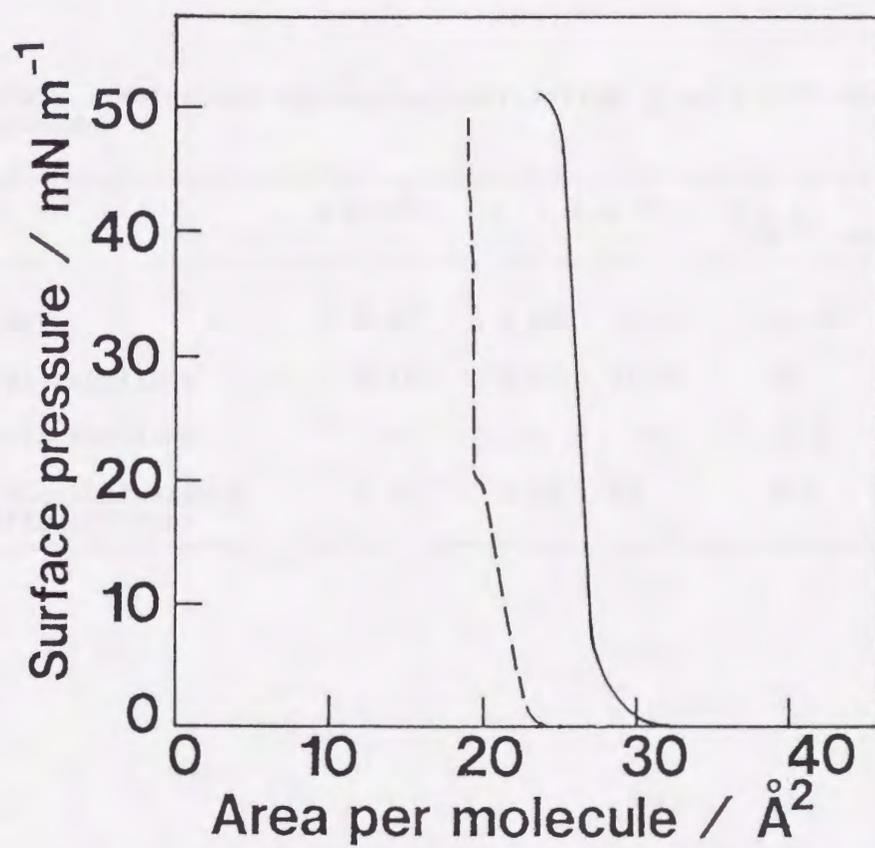


Fig.5.2 Surface pressure-area isotherms of C12PPy and arachidic acid (subphase: $BaCl_2$ aqueous solution (2×10^{-4} M))

5. 2. 2 結果および考察

C12PPyの分子超分極率 β の評価

我々はまずC12PPyの二次非線形光学効果に対する分子としての性能を評価するため、TWO-LEVEL MODELから得られる分子超分極率 β に関する関係式(2.2)よりNd:YAGレーザの基本波(1.064 μm)に対するC12PPyの β 値を求めた。

Table 5.1に示すようにC12PPyの β は 26×10^{-30} esuと概算された。この値を他の大きな β を有する代表的な有機化合物と比較してみると、4-dimethyl-amino-4'-nitrostilbeneのように長い共役系を有しさらに高い電子供与性、受容性を持った置換基で置換されたものに比べると1桁ほど小さいが、p-nitro-anilineやm-nitroanilineのようにベンゼン環に高い電子供与性基、受容性基で置換したものとほぼ同程度の値であった。C12PPyはアルコキシ基、カルボキシル基といった比較的電子供与性、受容性の弱い置換基で置換されているものの p-nitroanilineなどよりも長い共役系を有するため、高い β 値を示したものと考えられる。

Table 5.1 Molecular hyperpolarizabilities β of C12PPy and other organic compounds.

	ΔE (eV)	f	$\Delta \mu$ (D)	β_{cal} (10^{-30} esu)	β_{exp} (esu)	Ref.
C12PPy	3.63	0.56	11.2	25.8	—	—
p-nitroaniline	3.89	0.51	12.4	19	34.5	3
m-nitroaniline	—	—	—	10.9	10.2	4
p-dimethylamino-p'-nitrostilbene	2.95	0.72	42	383	450	3

C12PPy非対称LB膜の凝集構造

X線回折によりC12PPyのヘテロY型非対称LB膜およびY型LB膜の層構造について検討した。いずれの膜においても明確な回折ピークが観測され (Fig. 5.3)、ヘテロY型膜において 5.0 nm、Y型膜において 4.9 nmの面間隔が得られた。C12PPyおよびアラキンの分子長はCPKモデルから計算するとそれぞれ 2.83 nm、2.90 nmである。長周期の値と分子長から膜中での分子の傾きを計算してみると、ヘテロY型膜において 29° 、Y型膜において 30° となる。いずれの膜においてもC12PPy分子は膜の法線方向に高度に配向しているものと考えられる。

Fig. 5.4にC12PPy層にして200層累積した非対称LB膜の吸収スペクトルを示す。フェニルピラジン発色団の長軸方向の遷移モーメントに対応した吸収のピーク波長は、LB膜において 290 nmとヘキサン溶液に比べ 50 nmほど短波長シフトしている。このことはフェニルピラジン発色団が膜の法線方向に配向しH会合体を形成したことを示している。これはX線回折の結果とよく対応している。

またこのLB膜の吸収端は 400 nmにあり可視域から近赤外域にかけて透明である。Fig. 5.5に示すように、吸収のない領域のスペクトルを詳しくみると、膜表面あるいは界面で反射した光と入射光との干渉によって生じるフリンジパターンが観測されている。このことは、この非対称LB膜が、膜厚が均一であり、また光の散乱の少ない光学的に非常に均質な膜として得られていることを示している。以上のことは、このLB膜の近赤外レーザの波長変換や可視レーザ用の電気光学素子など広い波長範囲にわたる非線形光学材料への応用の可能性を示している。

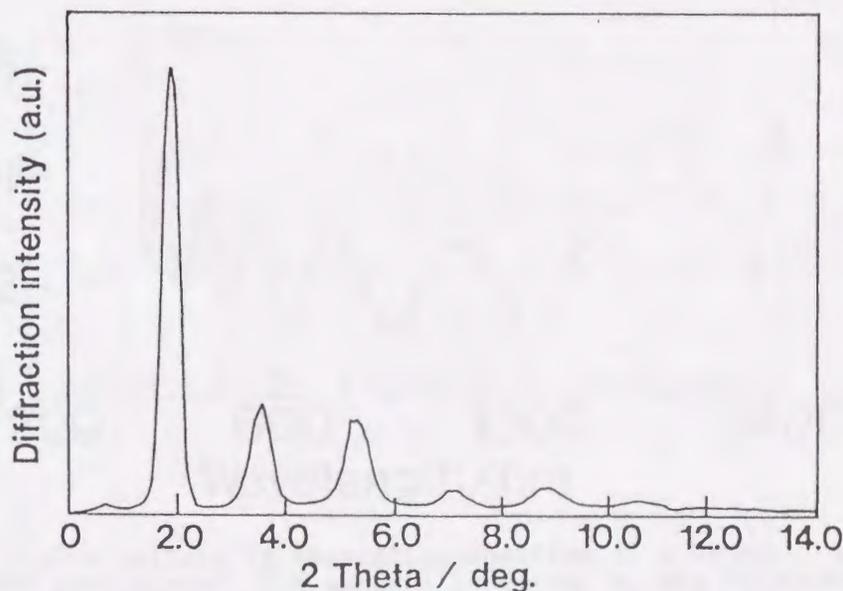


Fig. 5.3 X-ray diffraction profile of a C12PPy LB film (hetero-Y type).

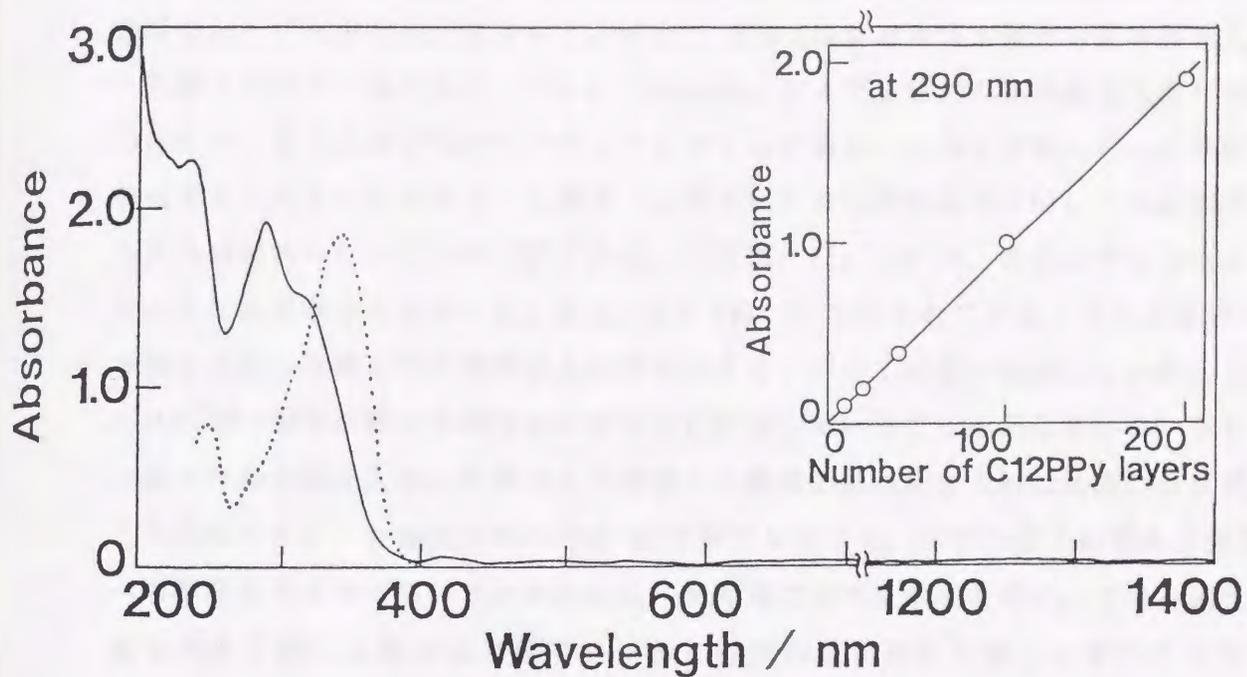


Fig.5.4 Absorption spectra of a hetero-Y type film of C12PPY (200 layers). The inset figure shows the dependence of absorption of hetero-Y type C12PPY LB films on number of deposited C12PPY monolayers.

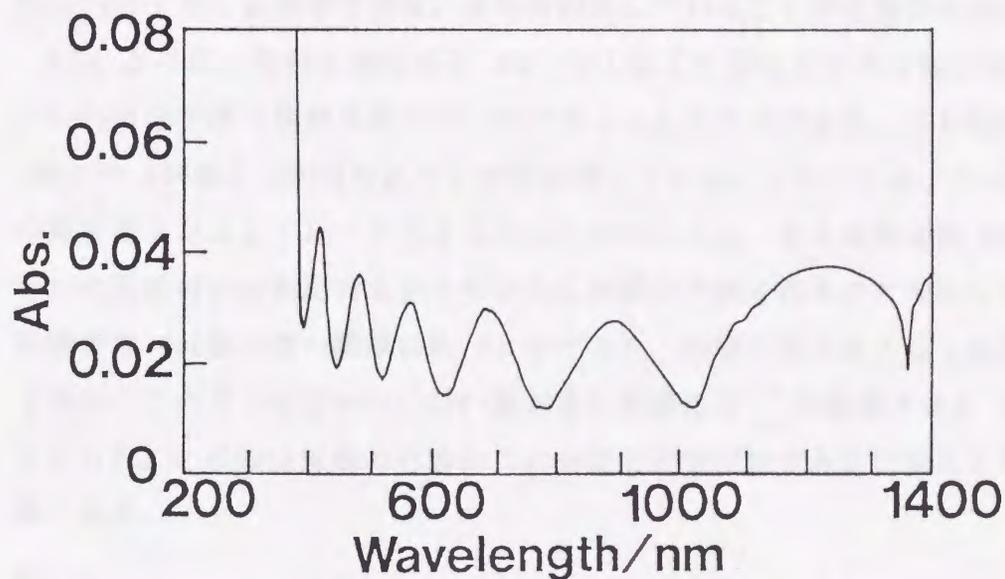


Fig.5.5 Fringing pattern in absorption spectrum of a hetero-Y type C12PPY LB film (200 monolayers). The pattern is caused by the interference between incident light and reflected light at the C12PPY film surface.

C12PPy非対称LB膜における二次非線形光学効果

Fig. 5.6にC12PPyを40層ヘテロY型に累積した膜における第二次高調波(SH)強度のレーザ入射角依存性を示す。a) p-p、b) s-pはpおよびs偏光の基本波を入射した際のSHのp偏光成分、c) p-s、d) s-sはpおよびs偏光の基本波を入射した際のSHのs偏光成分の強度をプロットしたものである。このLB膜は $C_{\alpha\nu}$ の対称性を有すると考えられるので、p偏光・s偏光いずれの基本波を入射してもs偏光のSHは観測されないことが予想される。⁵⁾ 実際、Fig. 5.6 c)、d)に示すようにs偏光のSHは観測されなかった。またFig. 5.7a)、b)に示されているようにp偏光の基本波を入射した際のSH強度は入射角を大きくしていくに従い増大している。このことはC12PPy分子が膜の法線方向に非対称に配向していることを示している。さらにp偏光の基本波を入射した際のSH強度とs偏光の基本波を入射した際のSH強度とを比較すると、p偏光入射の方が20倍程度も大きく、C12PPy分子の膜の法線方向への配向性がかなり高いことがわかる。第4章で述べた手法を用い、このp偏光の基本波を入射した際のSH強度 P_p とs偏光の基本波を入射した際のSH強度 P_s との比 P_p/P_s からC12PPy分子の配向角 ϕ を求めてみた。 P_p/P_s の値としてはSH強度のピークをあたえる入射角 60° での値 22 を用いた。また屈折率の値は 1.6 でその波長分散は小さいと仮定した(この仮定がほぼ正しいことは、次の節の屈折率測定の結果からわかる)。計算の結果、 $\langle\phi\rangle=26^\circ$ を得た。この ϕ の値はX線回折の結果から求められた分子長軸の傾き角と良く一致している。以上よりC12PPy分子がLB膜中で高度に非対称配向していることが定量的に示された。

Fig. 5.7はp偏光の基本波を 45° で入射した際のSHのp偏光成分の強度をC12PPy単分子膜の累積層数に対してプロットしたものである。SH強度は累積層数1層から400層まで累積層数の2乗に比例している。このことは、この累積層数の膜の厚みはまだコヒーレンス長より十分に小さいこと、また累積層数400層まで上で示した高度の非対称配向を保ちながらLB膜が作製されたことを示している。この累積層数400層の膜の膜厚は約 $2\mu\text{m}$ であり、実際に導波路として応用可能な膜厚である。このSH強度からC12PPy非対称LB膜の $\chi_{\text{off}}^{(2)}$ を概算すると 1×10^{-7} esuとなった。この値は無機の代表的二次非線形光学材料である LiNbO_3 と同程度の高い値である。

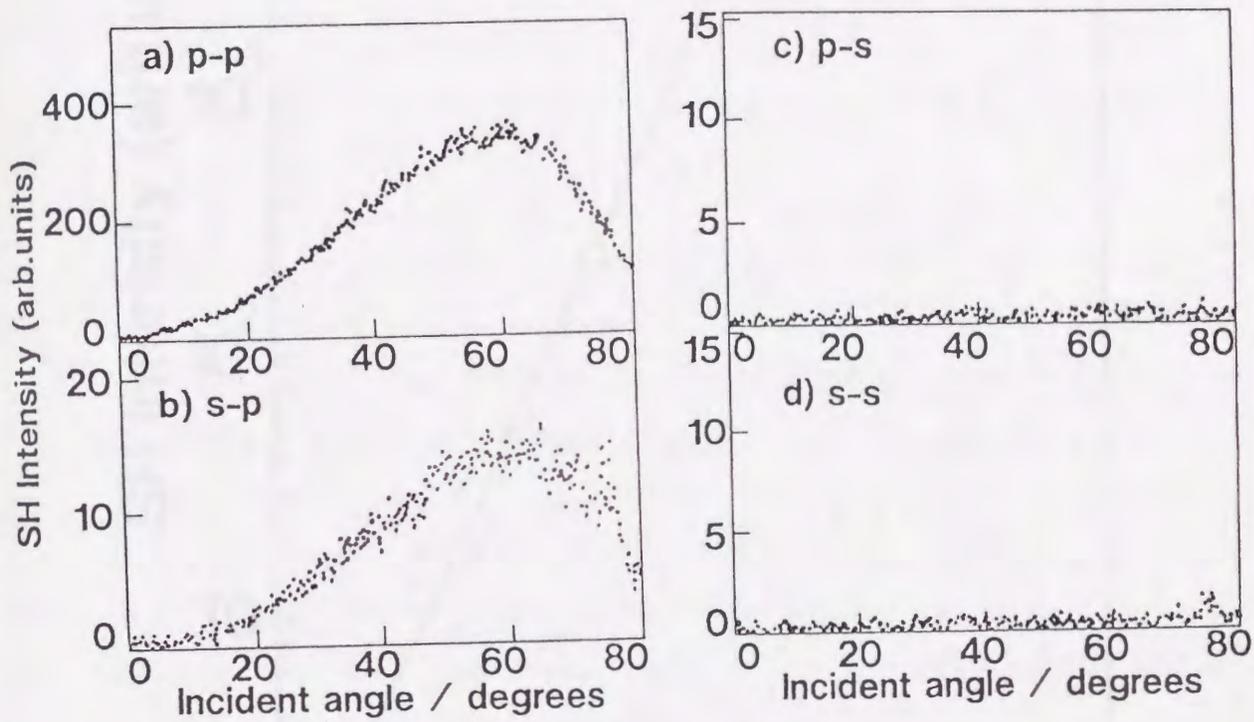


Fig.5.6 The dependences of second-harmonic intensity in a hetero-Y type Cl₂PPy LB film (40 layers) on the incident angle of fundamental light. a) and b) are p-polarized second-harmonic intensity when p- or s-polarized fundamental light was incident on the LB film, respectively. c) and d) are s-polarized second-harmonic intensity when p- or s-polarized fundamental light was incident, respectively.

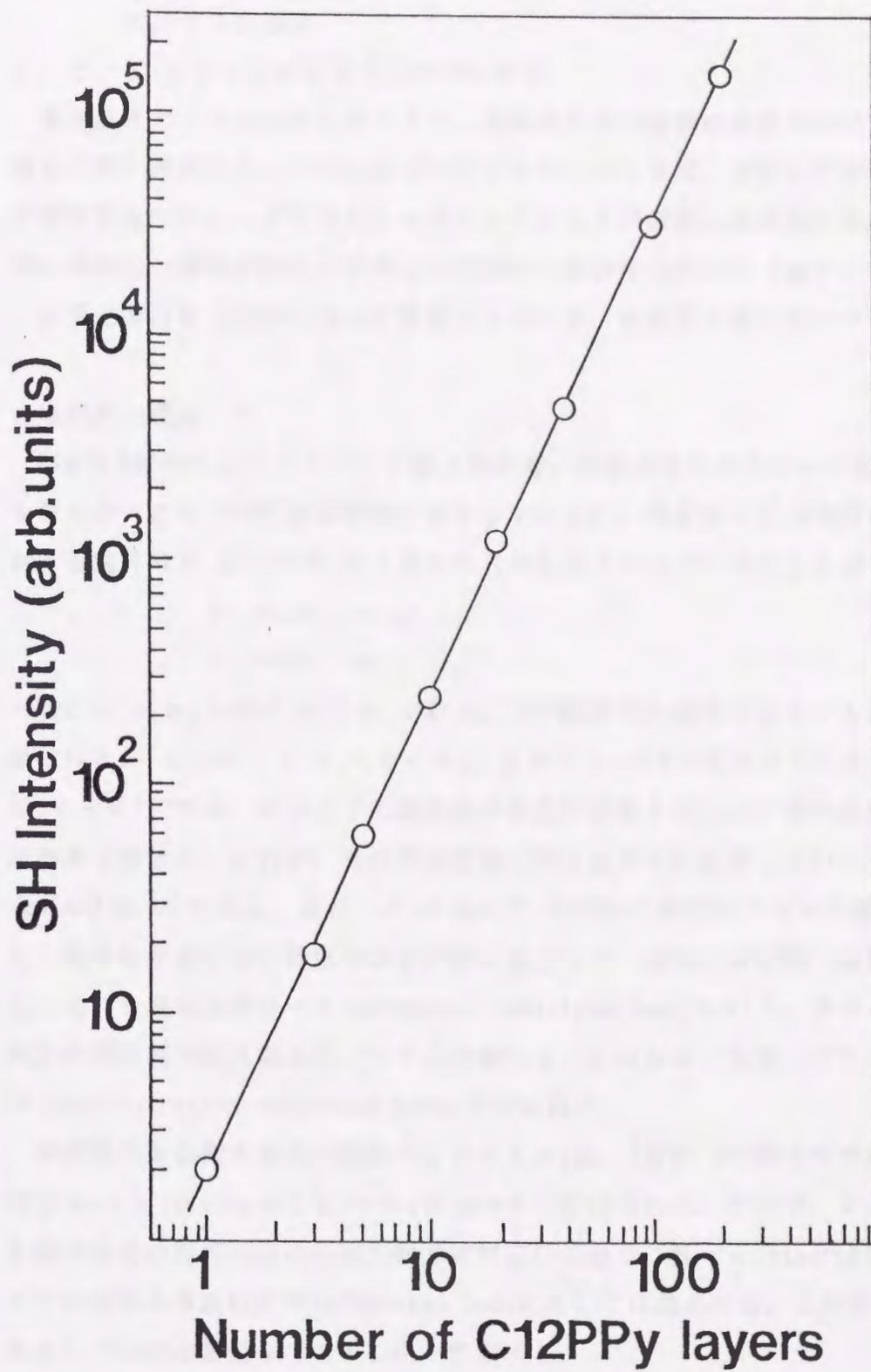


Fig.5.7 The dependence of second-harmonic intensity of hetero-Y type C12PPy LB films on number of deposited C12PPy monolayers.

5. 3 フェニルピラジン誘導体非対称Langmuir-Blodgett膜を用いた導波路 デバイスの設計

5. 3. 1 mライン法による屈折率の評価

導波路デバイスの設計を行う上で、導波路となる薄膜の屈折率の異方性や波長分散を正確に評価することが必要不可欠である。ここでは、実際に非対称LB膜により導波路を作製し、プリズムカップリングにより導波路に導波光が励起される際の導波光の導波次数と入射角との関係から屈折率を求めた(mライン法)。

まず光導波路の理論について簡単にふれた後、具体的な測定法について述べる。

光導波路の理論⁶⁻⁹⁾

Fig.5.8に示すようなクラッド層/導波層/基板からなるステップ型二次元導波路を考える(ここでは導波層膜厚をWとしている)。導波路上下の境界面で光が全反射する臨界角 θ_c および θ_s はスネルの式から以下のように表すことができる。

$$\theta_c = \sin^{-1}(n_c/n_f) \quad (5.1)$$

$$\theta_s = \sin^{-1}(n_s/n_f) \quad (5.2)$$

一般に $n_c < n_s$ なので $\theta_c < \theta_s$ である。この臨界角を基準として、入射角 θ のとり値は1) $\theta_s < \theta < 90^\circ$ 、2) $\theta_c < \theta < \theta_s$ 、3) $\theta < \theta_c$ の3つに分けられる(Fig.5.9)。 $\theta_s < \theta < 90^\circ$ では、光は上下の境界面で全反射を繰り返しジグザグ経路を通り導波路内を伝搬する。これが、光が導波路層に閉じ込められ伝搬していく導波モード(guided mode)である。また、 $\theta_c < \theta < \theta_s$ の場合には光はクラッド層との境界では全反射するが基板との界面では全反射は起こらず一部光が基板側へ漏れることになる。これを基板放射モード(substrate radiation mode)という。 $\theta < \theta_c$ の場合には両方の境界面で全反射は起こらず光が漏れることになり、基板-クラッド放射モード(substrate-clad radiation mode)と呼ばれる。

導波路内を伝搬する光の波動ベクトル k n_f は、X方向 Z方向それぞれの伝搬方向成分 $k_x = k_0 n_f \cos \theta$ と $k_z = k_0 n_f \sin \theta$ に分けられる。ここで、 k_z は導波路内を伝搬する光の進行方向の伝搬定数 β に対応しており、 $N = n_f \sin \theta$ は導波光に対するその媒体の等価屈折率(effective index)として定義される。入射角 θ に対する導波モードの存在範囲をこのNを用いて表すと、

$$n_s < N < n_f \quad (5.3)$$

となる。一方、放射モードは $N < n_s$ の時に生じる。

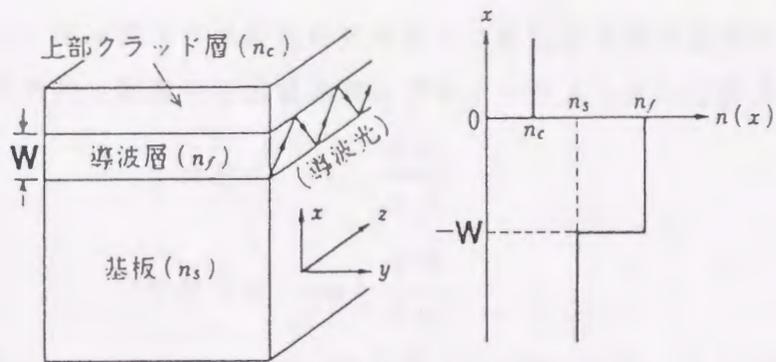
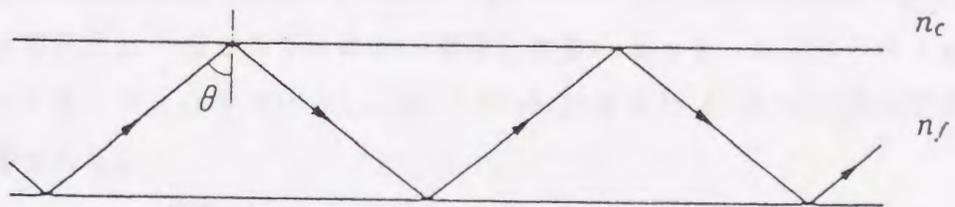
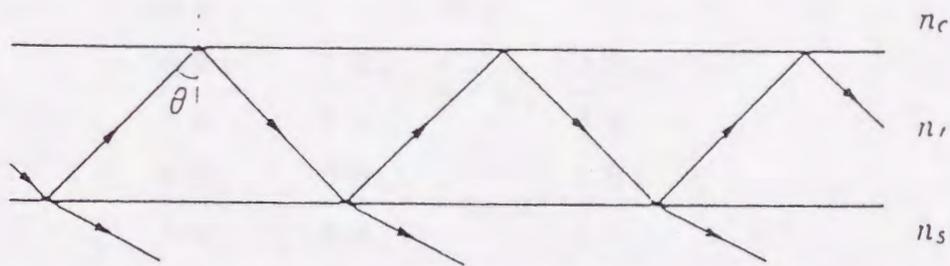


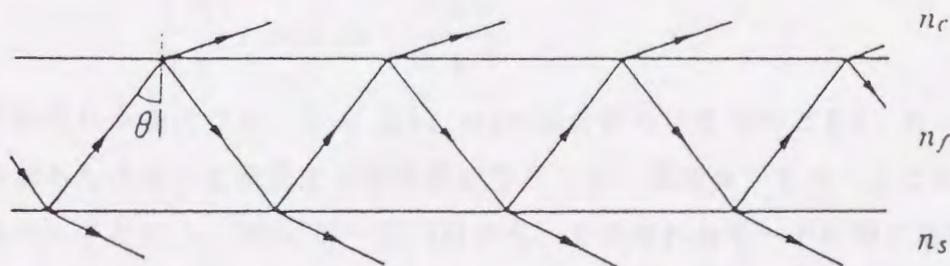
Fig.5.8 Two-dimensional waveguide



a) guided mode $\theta_c < \theta < 90^\circ$



b) substrate radiation mode $\theta_c < \theta < \theta_c$



c) substrate-clad radiation mode $\theta < \theta_c$

Fig.5.9 Light wave in a) guided mode, b) substrate radiation mode and c) substrate-clad radiation mode.

次に、マックスウエル方程式を解くことにより導波条件を表す固有値方程式を導く。等方的で無損失な誘電体媒体でのマックスウエル方程式は

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (5.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 n^2 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (5.5)$$

となり、 ε_0 、 μ_0 は真空中の誘電率と透磁率であり、 n は誘電体の屈折率である。光波の伝搬方向を z 軸にとり、伝搬定数を β とし

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(X, Y) \exp i(\omega t - \beta Z) \quad (5.6)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(X, Y) \exp i(\omega t - \beta Z) \quad (5.7)$$

なる平面波を考える。Fig.5.8のようなステップ型二次元導波路の場合、電磁界成分は y 方向には一様であり x のみの関数となる。よって、 $\partial/\partial t = i\omega$ 、 $\partial/\partial z = i\beta$ 、 $\partial/\partial y = 0$ とし、式(5.6)(5.7)を式(5.4)(5.5)に代入すると以下の式が得られる。

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = \mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} \quad (5.8)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = -\varepsilon_0 n^2 \frac{\partial E_x}{\partial t} \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = -\mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = \varepsilon_0 n^2 \frac{\partial E_y}{\partial t} \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -\mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial t} \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = \varepsilon_0 n^2 \frac{\partial E_z}{\partial t} \quad (5.13)$$

上式からわかるように、 E_y 、 H_x 、 H_z の成分からなるものと E_x 、 H_y 、 E_z の成分からなるもの互いに直交する電磁界が存在する。前者をTEモードといい、後者をTMモードという。式(5.8)~(5.13)から、それぞれのモードに関する波動方程式が得られる。

TEモードに関しては、

$$\frac{\partial^2 E_Y}{\partial x^2} + (k_0^2 n^2 - \beta^2) E_Y = 0 \quad (5.14)$$

$$H_x = - \frac{\beta}{\omega \mu_0} E_Y \quad (5.15)$$

$$H_z = - \frac{1}{i \omega \mu_0} \frac{\partial E_Y}{\partial x} \quad (5.16)$$

であり、TMモードに関しては、

$$\frac{\partial^2 H_Y}{\partial x^2} + (k_0^2 n^2 - \beta^2) H_Y = 0 \quad (5.17)$$

$$E_x = - \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 n^2} H_Y \quad (5.18)$$

$$E_z = - \frac{1}{i \omega \varepsilon_0 n^2} \frac{\partial H_Y}{\partial x} \quad (5.19)$$

である。各領域におけるこれらの波動方程式の解を求め、 $x=0$ および $x=-W$ での境界条件から、TEおよびTMの固有値方程式を得ることができる。

TEモードについて波動方程式から各領域における $E_Y(x)$ の解を求めると、

$$\begin{cases} E_Y = E_c \exp(-\gamma_c x), & x > 0 \text{ (クラッド層)} \\ E_Y = E_f \cos(k_x x + \phi_c), & -W < x < 0 \text{ (導波層)} \\ E_Y = E_s \exp[\gamma_s(x+W)], & x < -W \text{ (基板)} \end{cases} \quad (5.20)$$

ここで、

$$\gamma_c = k_0(N^2 - n_c^2)^{1/2}, \quad k_x = k_0(n_f^2 - N^2)^{1/2}, \quad \gamma_s = k_0(N^2 - n_s^2)^{1/2} \quad (5.21)$$

である。境界面において電磁界成分 E_Y と H_z が連続であることから、 $x=0$ で

$$\begin{cases} E_c = E_f \cos \phi_c \\ \tan \phi_c = \gamma_c / k_x \end{cases} \quad (5.22)$$

$x=-W$ で、

$$\begin{cases} E_s = E_f \cos(k_x W - \phi_c) \\ \tan(k_x W - \phi_c) = \gamma_s / k_x \end{cases} \quad (5.23)$$

という境界条件が得られる。これらの条件より、以下に示す導波モードの固有値方程式が得られる。

$$2k_0 n_f W \cos \theta - 2\phi_{Fc} - 2\phi_{Fs} = 2m\pi \quad (5.24)$$

ただし、 $2\phi_{Fc}$ および $2\phi_{Fs}$ はクラッド層および基板境界での反射に伴う位相のずれ

を表す項であり、

$$\phi_{FC} = \tan^{-1}(\gamma_x / k_c) \quad (5.25)$$

$$\phi_{FS} = \tan^{-1}(\gamma_x / k_s) \quad (5.26)$$

である。また、 m は導波光のモード番号で0以上の整数である。この式(5.24)は導波光が存在する条件を示している。定性的に見てみると、この式は導波路内を光が x 方向に1往復した際に位相が $2m\pi$ だけずれる、すなわち x 方向に定在波をつくる条件であり、言いかえれば、 x 方向に定在波をつくる場合には導波光が存在できるが、定在波をつくらない場合導波路内の光は打ち消し合い消滅してしまうことを示している。

各層の屈折率と導波路膜厚 W が与えられると、式(5.25)より k_x が求められ、式(5.22)より導波モードの等価屈折率 N を計算できる。また、導波路内には $n_c < N < n_f$ を満たす範囲において m の値に応じて0次、1次、2次……といくつかの導波光が存在可能である。1~3次数の導波モードの電界分布 $E_y(x)$ をFig. 5.10に示す。

TMモードの場合にも同様の手順で波動方程式を解くことができ、得られる固有値方程式は ϕ_{FC} と ϕ_{FS} の値が異なるだけで式(5.25)と全く同じ形式となる。この場合 ϕ_{FC} と ϕ_{FS} の値は、

$$\phi_{FC} = \tan^{-1}(n_c^2 \gamma_x / n_f^2 k_c) \quad (5.27)$$

$$\phi_{FS} = \tan^{-1}(n_s^2 \gamma_x / n_f^2 k_s) \quad (5.28)$$

である。

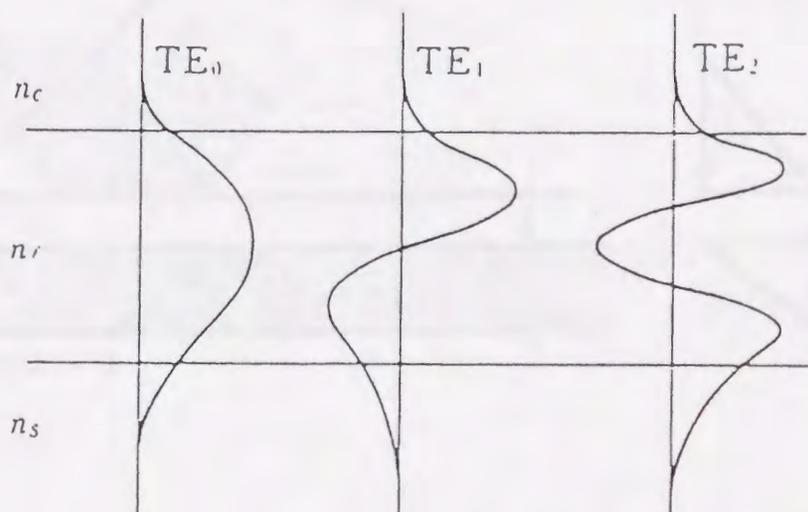


Fig. 5.10 Mode distribution function in three-layer waveguide.

屈折率の評価

この実験では、プリズムカップリングにより導波モードが励起し、導波モードがされる入射角から伝搬定数 β を求める。この β の値を用い式 (5.24) に基づきニュートン・ラプソン法などの数値計算により屈折率および膜厚の値を決定する。

Fig.5.11に示すように、基板と導波層からなる2層型の導波路にプリズムによるカップリングで導波光を励起する場合を考える。外部からプリズムに光を照射すると、光は屈折角 θ_p でプリズム底面に達しそこで全反射する。反射する際、光はプリズム底面においてエバネッセント波として外部にかなりしみだしている。プリズムと導波路との間の距離を波長オーダー以下まで小さくすると、このエバネッセント波は導波路内まで十分にしみだすことになる。このとき、エバネッセント波の z 方向への伝搬定数 β_p が導波光の伝搬定数 β と一致していると、光は導波路へ移行し導波光が励起されることになる。ここで β_p は

$$\beta_p = \beta = k_0 n_p \sin \theta_p \quad (5.29)$$

である。よって、プリズムによるカップリングで導波光を励起し、その際の θ_p から β を知ることができる。最低次の導波モード ($m=0$) だけでなく、高次の導波モードに関する β の値を2つ以上得ることができれば、2変数数値計算により屈折率と膜厚とを同時に決定できる。

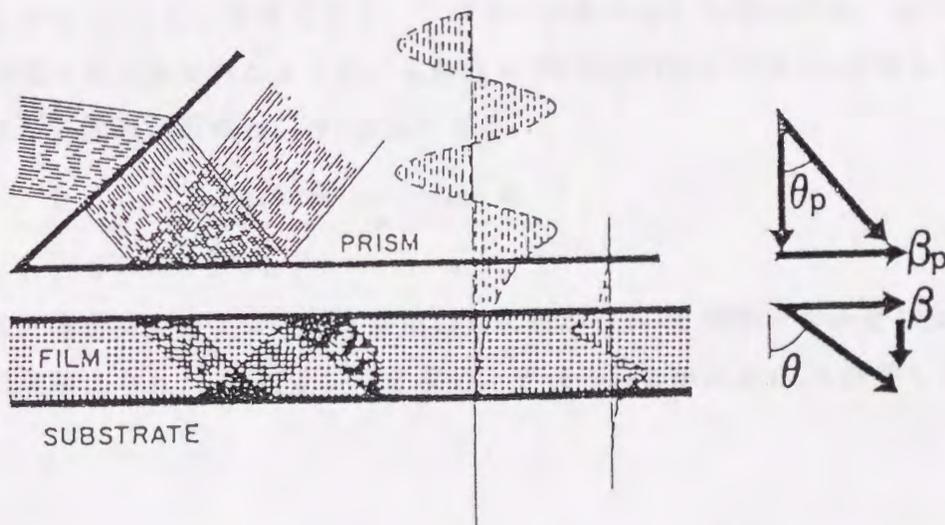


Fig.5.11 In a prism-film coupler, the light wave from a laser totally reflected at the prism base. The field distribution in the prism and in the film show that their evanescent fields overlap each other in the gap region.

実験

Fig. 5.12に測定系を示す。プリズムでカップリングする場合、導波路とプリズムとの間の空気のギャップ層を波長以下の厚さにするためプリズムは導波路にかなりの力で押しつけられる。LB膜の場合、力学的強度が小さいためプリズムを押しつけることにより膜が壊れてしまう危険性がある。よって、プリズムに屈折率が既知であるアラキシン酸カドミウムの累積膜を61層累積しギャップ層とし、さらにその上に導波層としてフェニルピラジン誘導体とアラキシン酸とを交互に200層累積したものを試料として用いた(Fig. 5.13)。この試料にレーザー光を入射し、その際の反射光強度を入射角の関数として測定した。導波光が励起された場合、入射光のエネルギーが導波路へ移行するため反射光強度は大きく減少する。よって、反射光強度が極小値を示す入射角の値から β を評価し、 β の値から屈折率と膜厚 W とを数値計算した。レーザー光源としてはHe-NeおよびArレーザーを用い、458 nm~633 nmの種々の波長で屈折率を求めた。

LB膜の屈折率を評価する場合、屈折率に異方性があることに注意しなければならない。LB膜の対称性を $C_{\infty v}$ とすると、その屈折率は膜の法線を光軸とし光軸方向の屈折率 n_o とそれと垂直方向の屈折率 n_e からなる屈折率楕円体で表すことができる。TEモードを励起するようにs偏光のレーザー光を入射した場合には、導波光に対するLB膜の屈折率は入射角によらず n_o であるので、TEモードの導波光の測定により n_o は独立に評価できる。TMモードを励起した場合には、以下に示す屈折率楕円体の式で表されるように、入射角 θ (導波路内における)に依存して導波光に対するLB膜の屈折率 $n_e(\theta)$ は変化する。

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\sin^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_e^2} \quad (5.30)$$

よって、本研究ではTEモードを用いた実験から n_o と膜厚 W を決定した後、TMモードの実験より $n_e(\theta)$ および θ を求め、式(5.31)を用いて n_e を決定した。

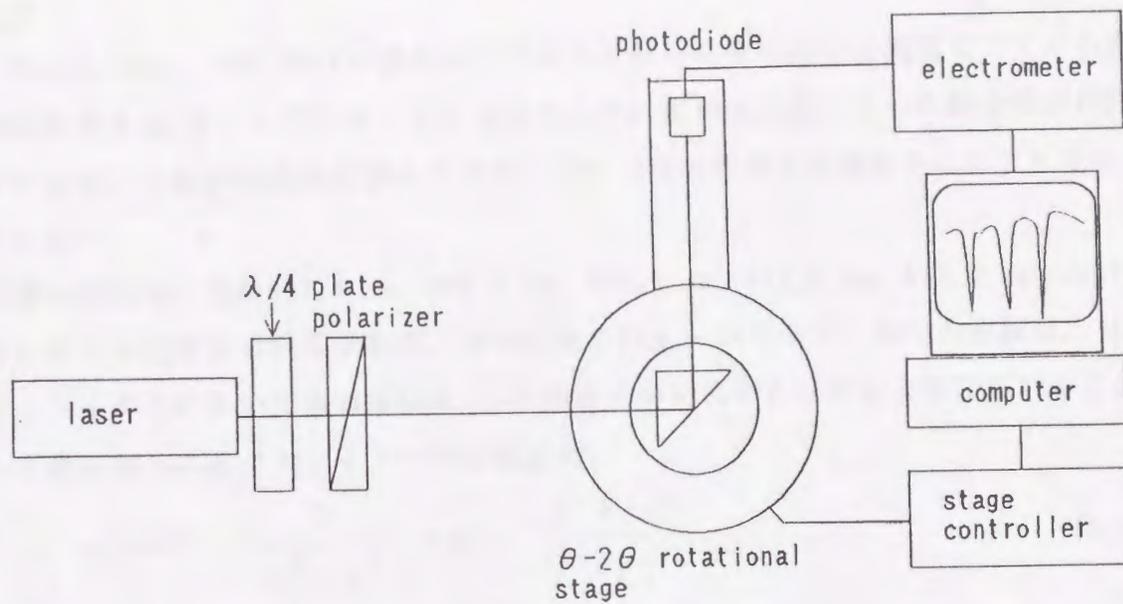


Fig.5.12 Experimental set up for refractive index measurements with m-line method.

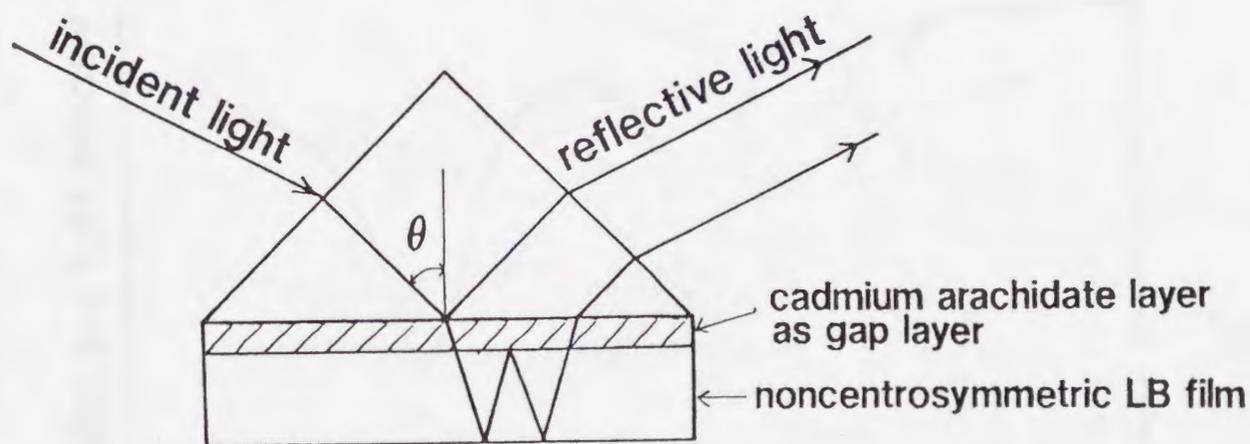


Fig.5.13 Sample for determination of refractive index of hetero-Y type C12PPy LB film with the m-line method.

結果

Fig.5.14に、488 nmのs偏光レーザー光を入射した際の反射光強度をプリズム内での屈折角 θ_p に対してプロットしたものを示す。反射光強度に3つの極小値が存在しているが、それぞれ高角度側から0次、1次、2次の導波光が励起されたことを示している。

同様の実験を、波長457.9 nm、476.5 nm、496.5 nm、514.5 nm、632.8 nmにおいて行い屈折率の波長分散を求めた。その結果をFig.5.15に示す。図中の実線は、ローレンツモデルにおいて固有振動数 ω_0 の振動子が屈折率の分散を支配していると仮定した際に得られるセルマイヤーの分散公式、

$$n^2 = C + \frac{D}{\omega_0^2 - \omega^2} = C + \frac{D' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (5.31)$$

によりフィティングしたものである。ここで、C、D、D'は物質により決まる定数 λ は波長である。屈折率の値は、分子が膜中で法線方向に配向していることに起因して、 n_0 が n に比べ常に大きな値を示している。

次の節では、この屈折率の値を用いて導波路デバイスの設計を行う。

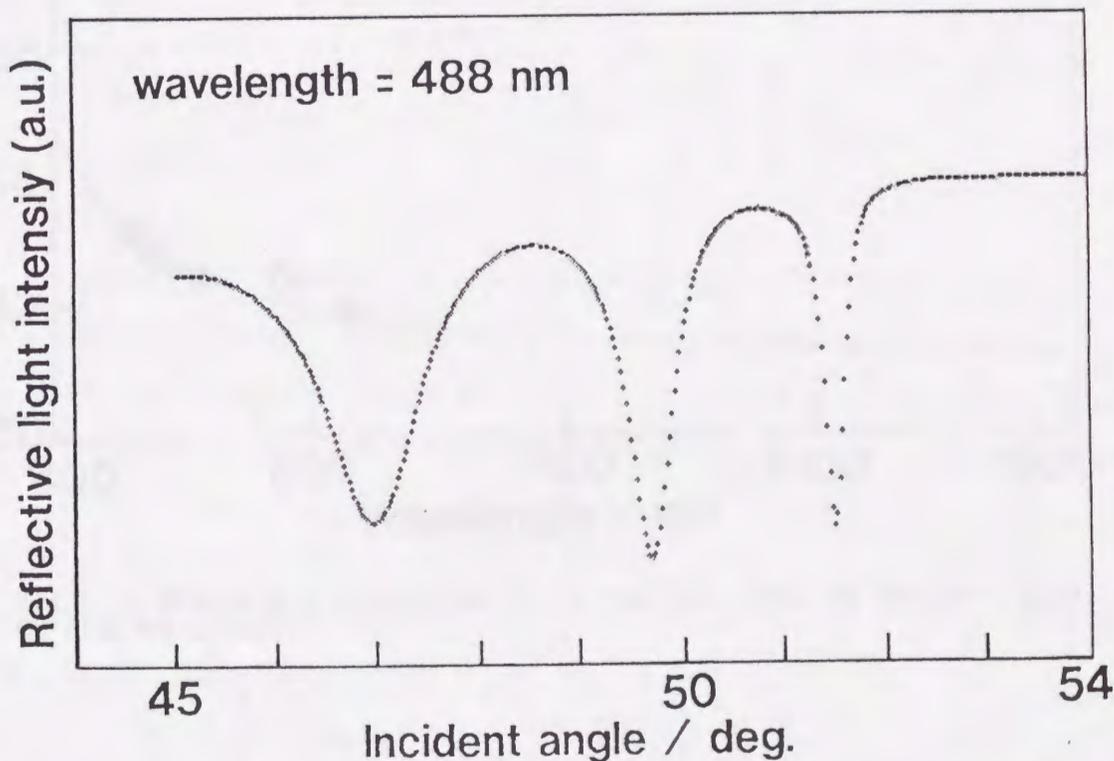


Fig.5.14 The observed waveguide resonance curve of hetero-Y type C12PPy LB film at 488 nm (TE mode).

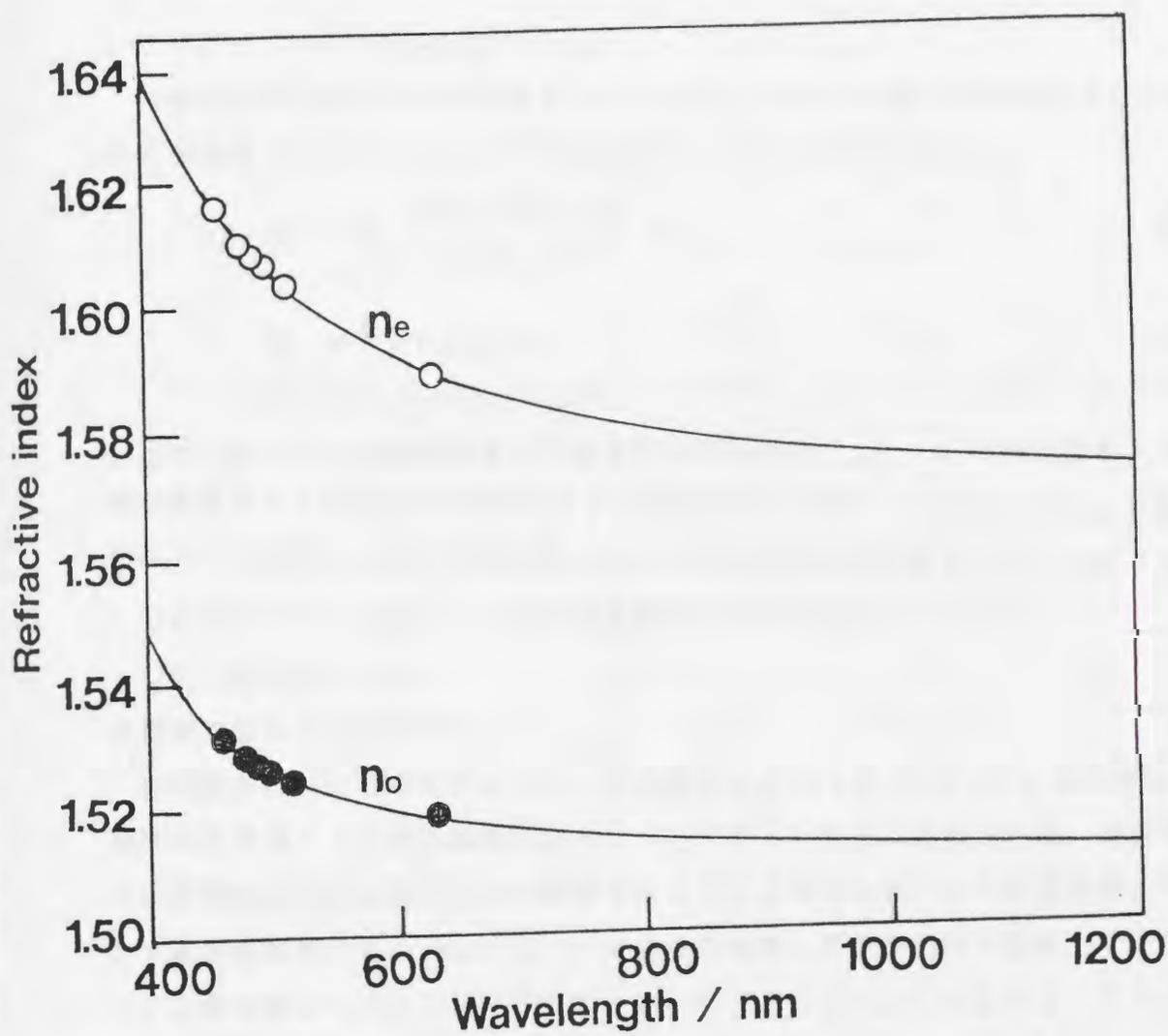


Fig.5.15 Wavelength dispersion of refractive index of hetero-Y type LB film of C12PPy.

5. 3. 2 非対称LB膜を用いた導波路デバイスの設計

5. 3. 1 で求めた屈折率の値から、フェニルピラジン誘導体非対称LB膜を導波層とした、第二次高調波発生による導波路型波長変換デバイスの設計を行う。ここでは、導波層としてフェニルピラジン誘導体非対称LB膜、基板として石英基板を用いた2層型2次元導波路について考えた。

1) $TM_0^\omega \rightarrow TM_2^{2\omega}$ の導波路デバイス

非線形光学定数を d 導波路長を l とすると、強度 P_1 の基本波が導波された際の2次元導波路デバイスにおける波長変換効率 η は次の式で表される。⁶⁾

$$\eta \sim d^2 l^2 P_1 \frac{\sin^2(\Delta\beta l/2)}{(\Delta\beta l/2)^2} S_{12}^2 \quad (5.32)$$

$$S_{12} = \int g_1 g_2 ds \quad (5.33)$$

$$\Delta\beta = \beta_2 - 2\beta_1 = 2\omega(N_1 - N_2)/c \quad (5.34)$$

ここで、 β_2 、 β_1 は高調波および基本波の伝搬定数、 g_1 、 g_2 は基本波および高調波の導波モードの規格化電界(あるいは磁界)分布関数で、 S_{12} はその重なり積分である。この式から、高い効率を得るためには非線形光学定数 d が大きいだけでなく、

○ $\Delta\beta$ が 0 であること、すなわち位相整合条件を満たすこと、

○ S_{12} が大きいこと、

が重要であることがわかる。

位相整合について考えてみると、位相整合は $\beta_2 = 2\beta_1$ の時つまり基本波および高調波の各導波モードの等価屈折率 N_1 、 N_2 が等しい場合に達成される。導波路における位相整合は導波路の膜厚を調整することにより行われ、その位相整合条件を満たす導波路膜厚は式(5.25)に基づいた導波路膜厚と等価屈折率の関係、すなわちモード分散曲線から知ることができる。Fig. 5.16 および Fig. 5.17 に Nd:YAG (波長 1064 nm) あるいは半導体レーザー (波長 830 nm) を基本波とした場合の、フェニルピラジン非対称LB膜導波路のモード分散曲線を示す。ここでLB膜の非線形光学定数のうち最も大きな成分は膜の法線方向成分 ($\chi_{333}^{(2)}$) と考えられるので、その成分を最も有効に活用できるTMモードについて計算を行っている。図中の TM_m^ω $TM_m^{2\omega}$ は基本波および高調波の m 次のTM導波モードであることを示す。この図において基本波のモード分散曲線と高調波のモード分散曲線が交わった点が、基本波と高調波の等価屈折率が一致する膜厚、すなわち位相整合条件を満たした導波路膜厚を与

えることになる。

次に S_{12} について考えてみる。Fig. 5.10に示した導波モード分布曲線からわかるようにより低次の導波モード間で波長変換を行う方がより重なり積分 S_{12} を大きくすることができ効率を高めることができる。0次の導波モードの基本波と最も大きな重なり積分 S_{12} を持つ高調波の導波モードは 0次の導波モードであるが、モード分散曲線から明らかなように、この両者の間では位相整合条件を満たすことができない。1次以上のモードでは位相整合を満たしているが、一般に偶数次モードと奇数次モード間は位相が合わないため重なり積分が非常に小さくなる。よって、基本波 0次導波モード (TM_0^{ω}) から高調波 2次導波モード ($TM_2^{2\omega}$) への波長変換が最も高い効率を与える。

2) チェレンコフ型導波路デバイス

これは、基本波を 0 次の導波モードとし高調波は基板放射モードとするものである。Fig. 5.18に示すように、導波モードの基本波により発生した高調波が A において基板側へ放射されたとする。さらに、基本波は導波し B において A と同位相の高調波を基板へ放射する。このとき、基板へ放射された高調波の位相速度 $v_p(2\omega)$ と導波モードの基本波の位相速度 $v_z(\omega)$ とが以下の条件を満たした場合、A で放射された高調波と B で放射された高調波とが干渉し強め合いながら基板内を伝搬していくことになる。

$$v_z(\omega) \cos \theta = v_p(2\omega) \quad \text{or} \quad \cos \theta = N_1 / n_s(2\omega) \quad (5.35)$$

このような原理で位相整合条件を満たすデバイスがチェレンコフ型の導波路デバイスである。上式より等価屈折率 N_1 が $n_s(\omega) < N_1 < n_s(2\omega)$ であれば、自動的に位相整合条件を満たすことがわかる。またこのことは、この屈折率条件を満たす範囲の膜厚において位相整合が可能であり、位相整合に関する膜厚の許容範囲が広いということを示している（導波路デバイスは位相整合条件を満たすために数 Å の正確さで膜厚を制御する必要がある）。¹⁰⁾ これは、実用上非常に有用な点である。

チェレンコフ型導波路デバイスにおける波長変換効率も式 (5.33) と同じ形式の式で表される（但し、 g_2 は基板放射モードのモード分布関数となる）。よって、効率を高くするためには 1) の場合と同様に重なり積分を考慮する必要がある。そのためには位相反転構造の導入が有効であるが、この点については次に述べる。

Table 5.1に、以上 2 種の導波路デバイスの位相整合条件を示している

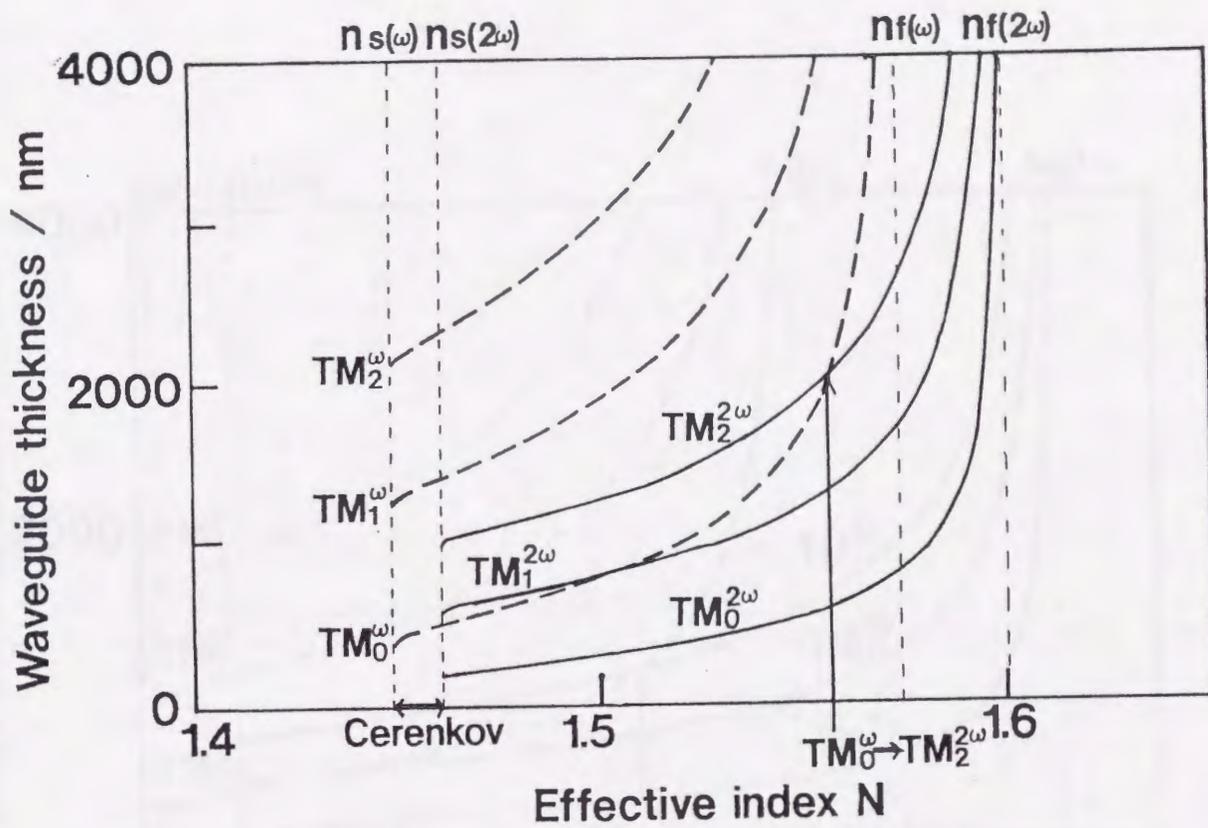


Fig.5.16 Mode dispersion curves of waveguide of hetero-Y type C12PPy LB film when Nd:YAG laser (1064 nm) is used as fundamental light. The broken and solid lines denote the mode dispersion curves of the TM fundamental and the TM second-harmonic waves, respectively.

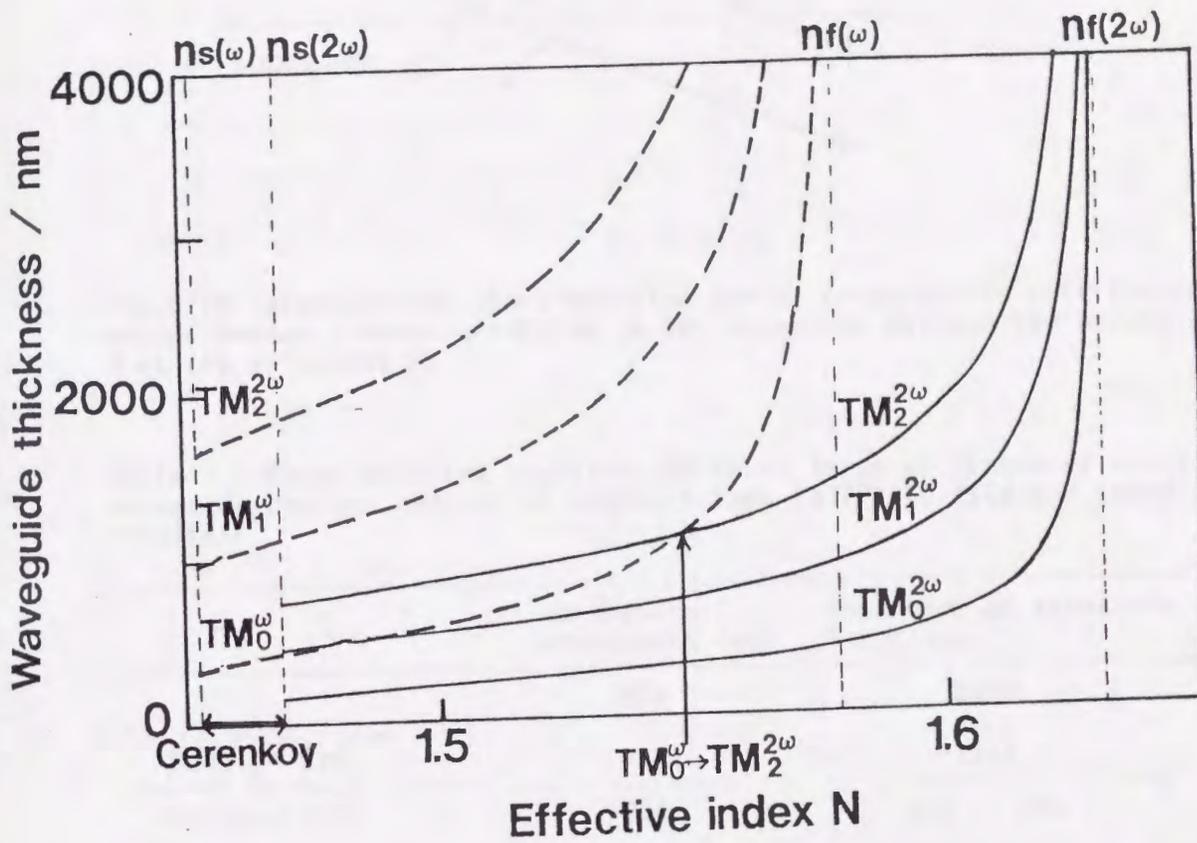


Fig.5.17 Mode dispersion curves of waveguide of hetero-Y type C12PPy LB film when semiconductor laser (830 nm) is used as fundamental light. The broken and solid lines denote the mode dispersion curves of the TM fundamental and the second-harmonic waves, respectively.

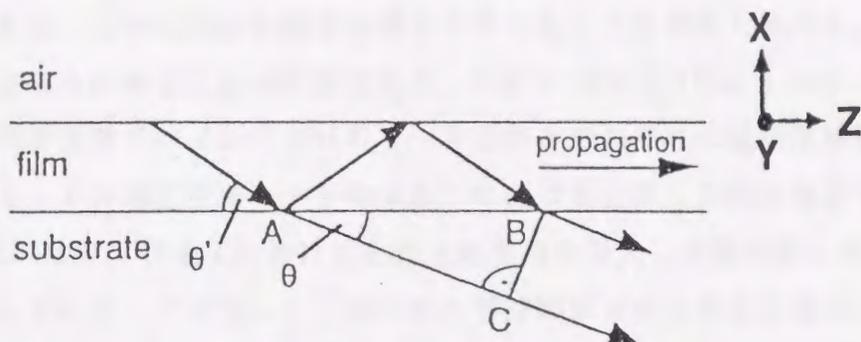


Fig.5.18 Cerenkov-type phase-matching due to constructive interference of second-harmonic waves generated in the waveguide between the points A and B at the wavefront BC.

Table 5.1 Phase matching condition of three types of frequency doubling waveguide devices consist of hetero-Y type C12PPY LB film and fused quartz substrate.

	fundamental wavelength (nm)	thickness of waveguide layer (nm)
	1064	2000
$\omega \rightarrow 2\omega$ TM ₀ → TM ₂	830	1115
Cerenkov type	1064	373 ~ 502
	830	326 ~ 421

3) 位相反転構造を有する導波路デバイス

LB膜を導波層として用いる場合の最も有用な点は、位相反転構造を容易に導入できるという点である。ヘテロY型膜の場合、Fig. 5.19に示すように累積する順序を逆にすることにより発生する第二次高調波のモード分布関数の位相を反転させることができる。この位相反転構造を導入することにより重なり積分 S_{12} 大きくし、波長変換効率を高めることが可能である。Fig. 5.20およびFig. 5.21に、上述の2つのタイプの導波路デバイスにおけるモード分布とそれぞれに位相反転構造を導入した場合のモード分布とをモード分布関数⁹⁾に基づき計算した結果を示す。また、Table 5.2には各デバイスにおける位相反転構造を導入した際の重なり積分の増大の割合を示している。ここで、 S_{12}^{Pi} は従来の導波路における重なり積分、 S_{12} は位相反転構造を導入した際の重なり積分を表している。

各導波路デバイスにおいて2～9倍も重なり積分が大きくなっており、位相反転構造の導入により導波路デバイスの高効率化がはかれることがわかる。

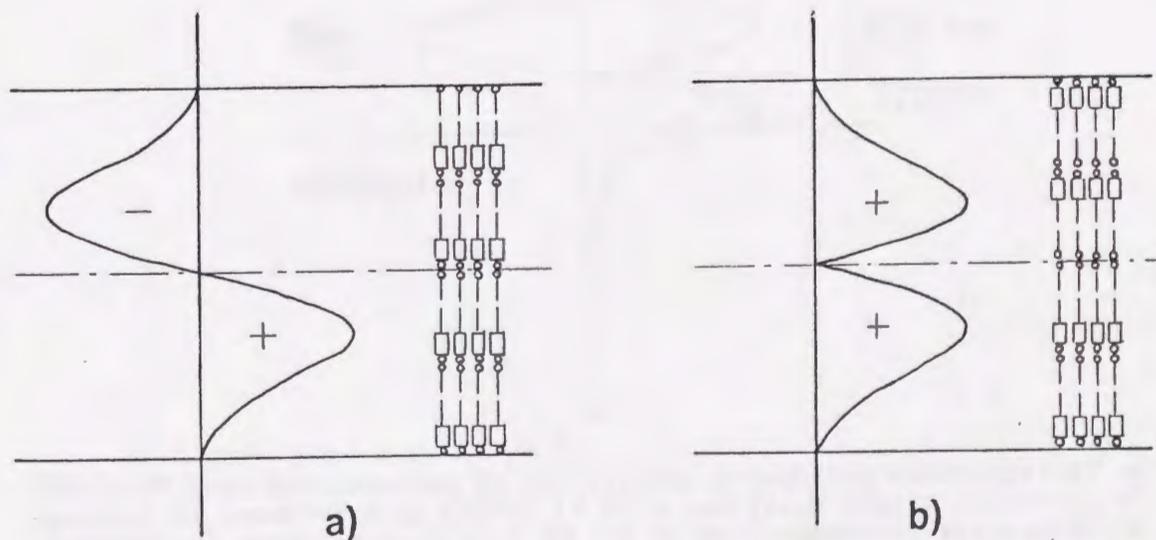


Fig. 5.19 Schematic representation of mode distribution of second-harmonic generated in hetero-Y type LB film with phase-inversion structure: a) normal structure and b) phase-inversion structure. In b), the direction of molecular alignment is reversed at the node of the mode distribution.

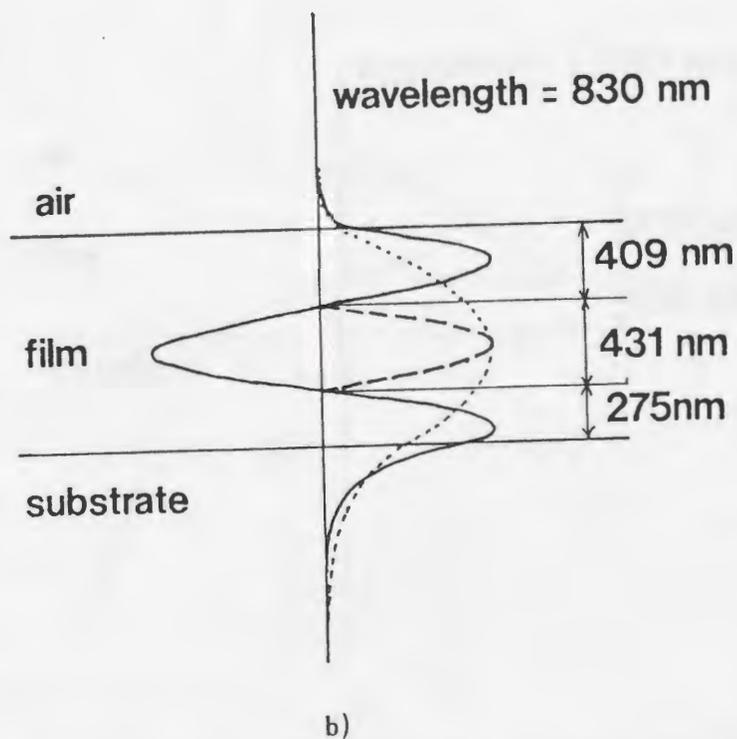
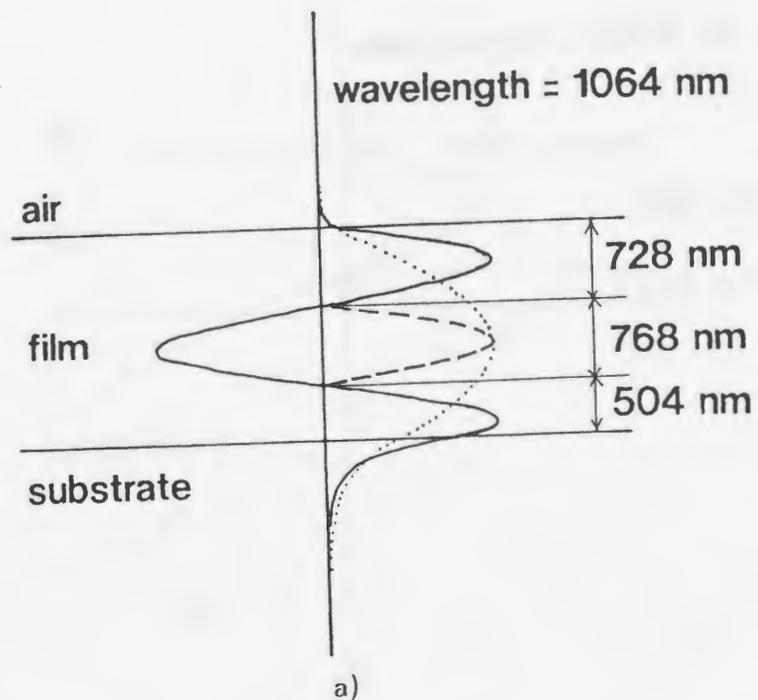
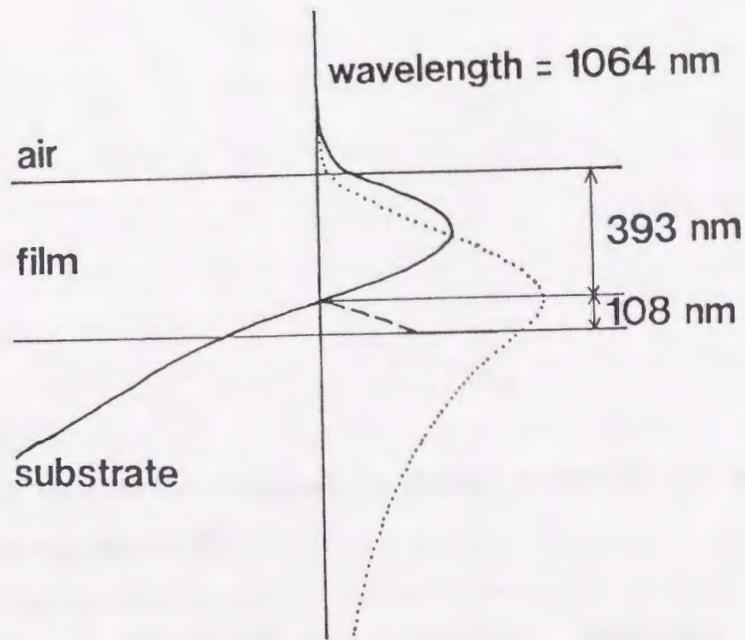
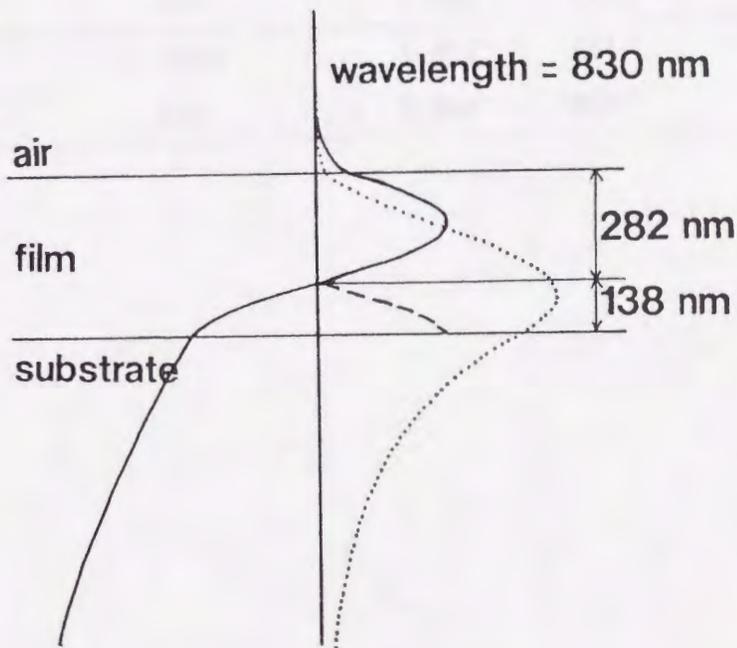


Fig. 5.20 Mode distribution in the frequency-doubling waveguide ($TM_0^\omega \rightarrow TM_2^{2\omega}$) consist of hetero-Y type C12PPy LB film and fused quartz substrate: a) at fundamental wavelength of 1064 nm and b) at fundamental wavelength of 830 nm. Solid lines and dotted lines show mode distribution of fundamental wave (TM_0^ω) and that of second-harmonic wave ($TM_2^{2\omega}$), respectively. Broken lines show mode distribution of $TM_2^{2\omega}$ in the waveguide with phase-inversion structure.



a)



b)

Fig.5.21 Mode distribution in the frequency-doubling waveguide (Cerenkov type) consist of hetero-Y type C12PPy LB film and fused quartz substrate: a) at fundamental wavelength of 1064 nm and b) at fundamental wavelength of 830 nm. Solid lines and dotted lines show mode distribution of fundamental wave (TM_0^ω) and that of second-harmonic wave (substrate-radiation mode), respectively. Broken lines show mode distribution of second-harmonic wave in the waveguide with phase-inversion structure.

Table 5.2 ratio of overlap integral in normal waveguide S_{12} and that in phase-inversion waveguide S_{12}^{Pi} .

	wavelength (nm)	effective index	waveguide thickness (nm)	S_{12}^{Pi}/S_{12}
$TM_0^\omega \rightarrow TM_2^{2\omega}$	1064	1.557	2000	4.7
	830	1.548	1115	5.0
Cerenkov type	1064	1.460	501	1.7
	830	1.468	420	9.1

5. 4 まとめ

この章で得られた研究成果を以下に示す。

- 1) フェニルピラジン誘導体とアラキシン酸を交互累積することにより、高い非対称分子配向を保ちながら導波路として応用可能な数 μm の厚さまで積層することができることを明らかにした。このLB膜の非線形感受率は $\chi_{\text{off}}^{(2)} = 1 \times 10^{-7}$ esuであった。
- 2) この非対称LB膜の屈折率分散をmライン法により決定し、その結果に基づいていくつかの波長変換導波路デバイスの位相整合条件を求めた。また、位相反転構造の導入により導波路デバイスの高効率化がはかれることを示した。

以上の結果は、LB法においても適切な成膜分子の選択により非線形光学材料として十分に応用可能な薄膜を作製できることを示した初めての例である。

参考文献

- 1) K. Takehara, H. Shindome, T. Fukuda, K. Isomura and H. Taniguchi, *Thin Solid Films*, in press.
- 2) 吉本旗秋、島村常夫、沖本清美、柏木公一, 日特公昭59, 144770, 144772 (1984).
- 3) J. L. Ouder, *J. Chem. Phys.*, 67, 446 (1977).
- 4) D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23, 690 (1985).
- 5) M. G. Kuzyk, K. D. Singer, H. E. Zahn and L. A. King, *J. Opt. Soc. Am. B*, 6, 742 (1989).
- 6) A. Yariv: 'Introduction to Optical Electronics', Holt, Rinehart and Winston Inc., New York, 1985.
- 7) 西原浩、春名正光、栖原敏明: '光集積回路', オーム社, 1990.
- 8) P. K. Tien, *Appl. Optics*, 10, 2395 (1971).
- 9) D. Marcuse: 'Theory of Dielectric Optical Waveguides', Academic Press, New York, 1974.
- 10) T. Kondo, *Mol. Electron. Bioelectron.*, 2, 207 (1991).

第 6 章

総括

本研究の成果を以下にまとめる。

- I. 親水部末端にアゾベンゼン発色団を持つ成膜分子をモデル化合物とした実験より以下のことが明らかになった。

成膜分子の非線形性および水面単分子膜の成膜性、分子配向性

- (1) 電子受容性、電子供与性の高い置換基を有する成膜分子ほど高い分子超分極率 β を有する。また、この様な分子は基底状態の双極子モーメントも大きい。
- (2) 親水性の高い親水基(カルボキシル基など)を有する成膜分子は、水面への付着力が大きく安定な単分子膜を形成する。これに対し、ニトロ基を有する成膜分子は、親水基であるニトロ基の水面への付着力が小さくしかも分子の極性が大きいいため、水面上で安定な単分子膜を形成しなかった。
- (3) 単分子膜内の分子の配向性は、極性が小さいものほどあるいはアルキル鎖間の凝集力の大きなものほど高くなる傾向があった。

非対称LB膜における分子配向、二次非線形光学効果

- (4) 非対称LB膜を作製するためには、ヘテロY型の累積形式が最も有効であった。Z型のように親水部と疎水部が接している構造は不安定でZ型になるように累積してもY型の膜構造へ変化してしまった。
- (5) カルボキシル基を有する3種の成膜分子において、アラキシン酸と交互に累積することにより非対称LB膜を作製できた。非対称LB膜中での分子配向は、極性の小さいものほど、またアルキル鎖間の凝集力の大きなものほど高い傾向にあった。この中で、2C18NAZOCOOHは強い電子供与基を有し極性が大きいにもかかわらずアルキル基間の凝集力が大きいいため、非対称LB膜において高い分子配向を実現でき、本研究において最も高い二次非線形感受率($\chi_{eff}^{(2)} = 1.6 \times 10^{-6}$ esu)示した。

以上より、非対称LB膜において高い二次光非線形性を発現するための分子設計において次の3つの相互作用に着目する必要があることが示唆された。

- 1) 親水基の水面に対する付着力
- 2) アルキル基間の凝集力
- 3) 極性発色団間の静電的斥力

1) は成膜分子が安定な水面単分子膜を形成する上で必要不可欠である。3) は分子配向を高める上で好ましくないものであるが、分子超分極率の高い分子を用いる限り

避け難いものである。よって高い二次光非線形性を発現するためには、2)が重要になる。すなわち、3)の斥力に打ち勝つだけの十分な分子間凝集力を2)により分子に与えることが高い二次光非線形性を発現するために重要である。

II. 極性分子の配向を高める新しい手法として分子混合法を提案した。

(1) 極性の高い分子と分子構造が類似し成膜性・配向性に優れた分子は、単分子膜中で分子混合した。

(2) 分子混合することにより、極性分子の単分子膜内での配向性も高められた。その結果、混合単分子膜において高い二次光非線形性が発現した。

(3) アルキル鎖長の長い成膜分子ほど、つまりアルキル鎖間の凝集力の高い分子ほど極性分子を高い割合で混合でき、より高い二次光非線形性が発現された。

分子混合法とは、分子超分極率の大きな分子と配向性に優れた分子と、それぞれ役割を分担した分子を分子混合させることにより、分子超分極率の大きな分子を高度に配向させ高い二次光非線形性を発現させる手法である。この手法においても、分子間の凝集力が高い光非線形性を発現させるために重要であった。

III. フェニルピラジン誘導体を成膜分子として用いることにより、導波路デバイスとして応用可能な μm オーダーの膜厚まで非対称LB膜を積層することができ、しかもこのLB膜において高い二次非線形感受率($\chi_{\text{eff}}^{(2)} = 1 \times 10^{-7} \text{ esu}$)が得られることを示した。さらに、mライン法によりこのLB膜の屈折率の波長分散を評価し、その結果に基づき導波路デバイスの設計を行った。これは非対称LB膜のデバイス化の可能性を示した最初の研究例である。

最後に本研究で得られた非対称LB膜と他の材料の二次光非線形性を、第二次高調波発生の性能指数で比較した結果を Fig. 6.1に示した。

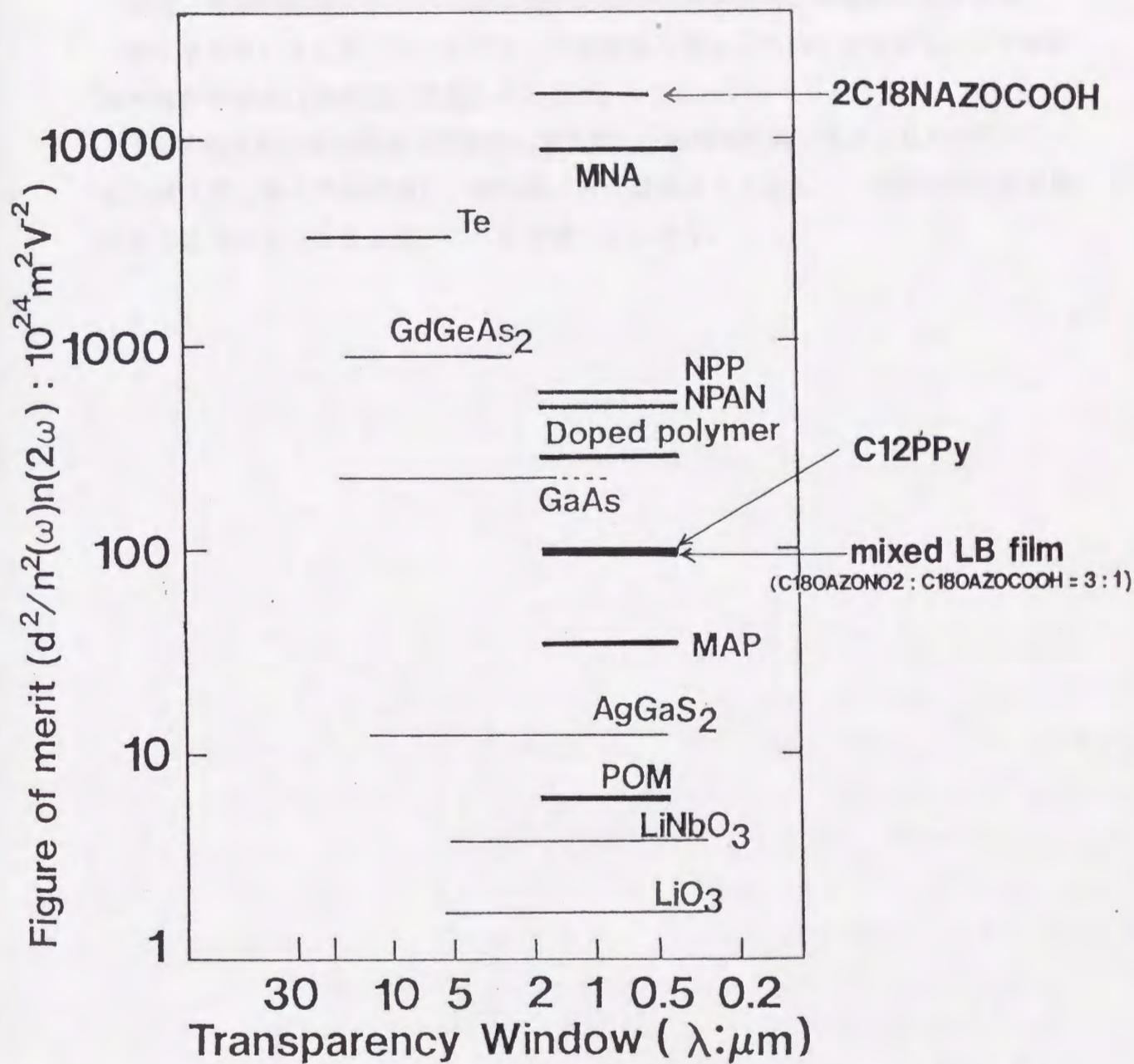


Fig.6.1 Comparison between figure merit of LB films prepared in this study and that of other nonlinear materials.

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始あたたかいご指導ご鞭撻を賜りました斎藤省吾教授に厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、貴重なご意見を頂きました総合理工学研究科材料開発工学専攻高見沢徹一郎教授、工学部応用物質化学科谷口宏教授、総合理工学研究科分子工学専攻入江正浩教授にお礼申し上げます。

研究、実験の詳細にわたりご助言頂いた筒井哲夫助教授にお礼申し上げます。

第5章で用いましたフェニルピラジン誘導体を提供していただきました工学部応用物質化学科谷口宏教授に感謝いたします。

また本研究室の福田誠君（現電気化学工業）、岩崎尚久君（現ダイセル化学）、山下雄大君（現大日本印刷）、中村謙一君（現富士フィルム）、川藤寿君には実験の面で協力いただきました、ここに感謝いたします。

付録1 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モーメントの差 $\Delta\mu$ の評価

$\Delta\mu$ の値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場合を考える。試料の作製法および測定系は2章、3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、その測定結果を以下のように解析することによって $\Delta\mu$ を得ることができる。

W. Liptayにより分子が等方的に分布している媒体に電場を印加し、印加電場と垂直方向の電気ベクトルを有する光を入射した際の吸収特性は以下の式¹⁾の様に表されることが示されている。

$$\begin{aligned} \Delta D(\nu) = D(\nu) & \frac{F^2}{10} \left[\frac{1}{3} \beta^2 [\mu^2 - 3(m\mu)^2] + \beta(\alpha - \alpha_m) \right. \\ & + (R^{(1)} - R^{(2)})\mu + \frac{1}{hc} \frac{d \ln(D/\nu)}{d\nu} \\ & \times \{ 2\beta [2(\mu\Delta\mu) - (m\mu)(m\Delta\mu)] \\ & + 6\Delta\alpha - \Delta\alpha_m + (4R^{(1)} - R^{(2)})\Delta\mu \} \\ & + \frac{1}{(hc)^2} \left[\frac{d \ln(D/\nu)}{d\nu}^2 + \frac{d^2 \ln(D/\nu)}{d\nu^2} \right] \\ & \left. \times [2(\Delta\mu)^2 - (m\Delta\mu)^2] \right] \quad (A1) \end{aligned}$$

ここで $\beta = kT$ 、 m は遷移モーメント方向の単位ベクトル、 μ は基底状態の双極子モーメント、 $\Delta\alpha$ および $\Delta\alpha_m$ は基底状態と励起状態の分極率の差およびその遷移モーメント方向成分である。また $R^{(1)}$ 、 $R^{(2)}$ は遷移モーメントの電場依存性に関する量である。この式から、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(A2)を得ることができる。

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。 ($\Delta\mu = m\Delta\mu$ 、 $\Delta\alpha = \Delta\alpha_m$)

仮定2) 遷移モーメントは電場に依存しない。 ($R^{(1)} = R^{(2)} = 0$)

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。 ($\beta = 0$)

$$\frac{\Delta T(2\omega)}{T} = \frac{2.303}{10\sqrt{2}} F(\omega)^2 \left\{ \frac{(\Delta\mu)^2}{h^2 c^2} \left(2\lambda^2 D + 4\lambda^3 \frac{dD}{d\lambda} + \lambda^4 \frac{d^2 D}{d\lambda^2} \right) - \frac{5\Delta\alpha}{hc} \left(\lambda D + \lambda^2 \frac{dD}{d\lambda} \right) \right\} \quad (A2)$$

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。

参考文献

- 1) W. Lipty, '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, p45, 1965.

付録2 第二次高調波発生による非対称LB膜の二次非線形光学定数 d_{ij} および分子配向の評価

Fig.3.9に示すように強度 P_1 の基本波を角度 θ で入射した際、薄膜媒体からのSHの強度 P_2 は一般的に以下の式で表される。

$$P_2 = \frac{512\pi^3 P_1^2}{A(n_1^2 - n_2^2)^2} t_1^4 T_2 (d_{\text{eff}}(\theta))^2 p(\theta)^2 \sin^2 \Phi(\theta)$$

ここで、 A は基本波のビームスポットの面積、 $d_{\text{eff}}(\theta)$ はその測定条件における二次非線形光学定数の実効値、 n_1 、 n_2 はLB膜の基本波波長および第二次高調波波長における屈折率であり、 $\Phi(\theta)$ は

$$\Phi(\theta) = \frac{\pi}{2} \frac{4L}{\lambda} (n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2)$$

で表される関数である。 θ_1 、 θ_2 はLB膜中での基本波および第二次高調波の屈折角である。また t_1 は基本波に対する透過率であり、 p 偏光に対して、

$$t_1 = \frac{2 \cos \theta}{n_1 \cos \theta_1 - \cos \theta_1}$$

s 偏光に対して、

$$t_1 = \frac{2 \cos \theta}{n_1 \cos \theta_1 - \cos \theta}$$

である。 T_2 は第二次高調波の透過率であり、以下の式で表される。

$$T_2 = 2 n_2 \cos \theta_2 \frac{(n_1 \cos \theta + \cos \theta_1)(n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2)}{(n_2 \cos \theta_2 - \cos \theta)^3}$$

この式を用い、実験条件における $d_{\text{eff}}(\theta)$ と d_{1j} との関係を導き、標準試料とのSH強度の比から d_{1j} を求める。ここではすべての関係式を二次非線形光学定数 d_{1j} で表すが、 d_{1j} と $\chi_{1jk}^{(2)}$ は $d_{1jk} = \chi_{1jk}^{(2)}/2$ なる関係があり等価な量である。

1. $C_{\infty v}$ の対称性を有する薄膜媒体における d_{ij} の決定法

$C_{\infty v}$ の対称性を有する場合、 d_{ij} のテンソル成分は

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

となる。 Y 軸を中心に回転しながらメーカーフリッジ法によりSHGを測定する場

合の種々の基本波の入射条件、高調波の測定条件における実効 d 値 d_{eff} を表す式を求めてみる。

a) p 偏光基本波入射、p 偏光高調波測定

p 偏光基本波による高調波分極成分 \mathbf{p} は以下のように表される。

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = d_{ij} \begin{pmatrix} E^2 \sin^2 \theta_1 \\ 0 \\ E^2 \sin^2 \theta_1 \\ 0 \\ 2E^2 \sin^2 \theta_1 \cos \theta_1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2d_{31} \sin \theta_1 \cos \theta_1 \\ 0 \\ d_{31} \cos^2 \theta_1 + d_{33} \sin^2 \theta_1 \end{pmatrix} E^2$$

$d_{\text{eff}}(\theta)E^2 = P_x \cos \theta_2 + P_z \sin \theta_2$ であるので、

$$d_{\text{eff}}(\theta) = 2d_{31} \sin \theta_1 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + (d_{31} \cos^2 \theta_1 + d_{33} \sin^2 \theta_1) \sin \theta_2$$

となる。

b) s 偏光基本波入射、p 偏光高調波測定

s 偏光基本波による高調波分極成分 \mathbf{p} は以下のように表すことができる。

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = d_{ij} \begin{pmatrix} 0 \\ E^2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d_{31} \end{pmatrix} E^2$$

この場合も、

$d_{\text{eff}}(\theta)E^2 = P_x \cos \theta_2 + P_z \sin \theta_2$ であるので、

$$d_{\text{eff}}(\theta) = d_{31} \sin \theta_2$$

となる。

以上の d_{eff} に関する 2 つの式から 2 つの d テンソルを決定することができる。

2. $C_{\infty v}$ の対称性を有する薄膜媒体における分子配向性の評価

$C_{\infty v}$ の対称性を有する薄膜の場合、二次非線形光学定数 d_{31} と d_{33} との比 $a = d_{31}/d_{33}$ から配向角 ϕ をもとめることができる。膜厚がコヒーレンス長より十分

に小さく ($L \ll L_c = \lambda / 4(n_1 - n_2)$)、屈折率 n_1 、 n_2 がほぼ等しいと仮定できる場合、p 偏光および s 偏光基本波入射の際の SH 強度の比 P_p/P_s から a を求め、さらにこの a の値から配向角 ϕ が概算される。この条件下で a は以下のように表すことができる。

$$a = \frac{\sin^2 \theta_1}{f(\theta) (P_p/P_s)^{1/2} - 3\cos^2 \theta_1}$$

$$f(\theta) = \left[\frac{(\cos \theta_1 + \cos \theta)(n_1 \cos \theta + \cos \theta_1)}{(\cos \theta + \cos \theta_1)(n_1 \cos \theta_1 + \cos \theta)} \right]^2$$

また LB 膜のように分子の配向角 ϕ の分布が非常に小さい場合、 a は次のようにもあらわすことができ、

$$a = \frac{\langle \sin^2 \phi \cos \phi \rangle}{2 \langle \cos^3 \phi \rangle} = \frac{\sin^2 \langle \phi \rangle \cos \langle \phi \rangle}{2 \cos^3 \langle \phi \rangle} = \tan^2 \langle \phi \rangle / 2$$

以上の結果より、配向角の平均値 $\langle \phi \rangle$ を以下の式を用いて求めることができる。

$$\langle \phi \rangle = \tan^{-1}((2a)^{0.5})$$

3. C_{2v} の対称性を有する媒体における d_{ij} の決定

C_{2v} の対称性を有する場合、 d_{ij} のテンソル成分は、

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

となる。Y軸を中心に回転しながらメーカーフリンジ法によりSHGを測定する場合の種々の基本波の入射条件、高調波の測定条件における d_{eff} を表す式を求めてみる。

a) p偏光基本波入射、p偏光高調波測定

p偏光基本波による高調波分極成分 p は以下のように表すことができる。

$$p = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = d_{ij} \begin{pmatrix} E^2 \sin^2 \theta_1 \\ 0 \\ E^2 \sin^2 \theta_1 \\ 0 \\ 2E^2 \sin^2 \theta_1 \cos \theta_1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2d_{15} \sin \theta_1 \cos \theta_1 \\ 0 \\ d_{31} \cos^2 \theta_1 + d_{33} \sin^2 \theta_1 \end{pmatrix} E^2$$

$d_{\text{eff}}(\theta)E^2 = P_x \cos \theta_2 + P_z \sin \theta_2$ であるので、

$$d_{\text{eff}}(\theta) = 2d_{15} \sin \theta_1 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + (d_{31} \cos^2 \theta_1 + d_{33} \sin^2 \theta_1) \sin \theta_2$$

となる。

b) s偏光基本波入射、p偏光高調波測定

S偏光基本波による高調波分極成分 p は、以下のように表すことができる。

$$p = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = d_{ij} \begin{pmatrix} 0 \\ E^2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d_{32} \end{pmatrix} E^2$$

この場合も、

$d_{\text{eff}}(\theta)E^2 = P_x \cos \theta_2 + P_z \sin \theta_2$ であるので、

$$d_{\text{eff}}(\theta) = d_{32} \sin \theta_2$$

c) p 偏光基本波、s 偏光基本波同時入射、すなわち、入射光の電気ベクトルが入射平面に対して 45° の角度を持つ場合、高調波分極成分 p は以下のように表せる。

$$p = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = d_{ij} \begin{pmatrix} E^2 \sin^2 \theta_1 / 2 \\ E^2 / 2 \\ E^2 \sin^2 \theta_1 / 2 \\ E^2 \sin \theta_1 \\ 2E^2 \sin^2 \theta_1 \cos \theta_1 \\ E^2 \cos \theta_1 \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} d_{15} \sin \theta_1 \cos \theta_1 \\ d_{24} \sin \theta_1 \\ d_{31} \cos^2 \theta_1 / 2 + d_{32} / 2 + d_{33} \sin^2 \theta_1 / 2 \end{pmatrix} E^2$$

p 偏光を測定する場合、 $d_{\text{eff}}(\theta)E^2 = P_x \cos \theta_2 + P_z \sin \theta_2$ であるので、

$$d_{\text{eff}}(\theta) = d_{15} \sin \theta_1 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + (d_{31} \cos^2 \theta_1 + d_{32} + d_{33} \sin^2 \theta_1) \sin \theta_2 / 2$$

となる。

s 偏光を測定する場合、 $d_{\text{eff}}(\theta) = d_{24} \sin \theta_1$ であるので、

$$d_{\text{eff}}(\theta) = d_{24} \sin \theta_1$$

以上で d テンソルと高調波に関する 4 つの式が導出されたわけだが、5 つのテンソル量を決定するには式が 1 つ足りない。よって、X 軸回転で p 偏光・s 偏光基本波同時入射、s 偏光高調波測定の場合を考えてみる。

この場合、 d_{15} が Y 軸回転の場合の d_{24} と等価になる。よって、

$$d_{\text{eff}}(\theta) = d_{15} \sin \theta_1$$

これにより 5 つの式がそろったことになる。これらの式にもとづき d テンソル量を決定できる。

