

電場変調分光法による低分子有機材料会合体の

3次非線形光学特性に関する研究

学位論文内容の要旨

本質的に高速であり、並列処理が容易であることなどから光による光の制御は、将来の情報・通信システムを支える技術としてきわめて重要である。このような光の長所を活かした光制御光素子(光スイッチ等)を構成するには非線形光学効果を用いるのが有効であり、なかでも光の強度に依存して屈折率が変化する3次の非線形光学効果の1つである非線形屈折率効果を利用すると、光カーシャッターのような全光型光スイッチが実現できる。そのための非線形材料には、大きな非線形性と短い応答時間が要求され、有機非線形光学材料はその高速応答性から最も有望であると考えられている。

有機材料を素子化する方法としては、分子性結晶、ポリマーマトリクスに分散させたもの、LB膜や蒸着膜などを用いることが考えられるが、これらは、分子集合体の構造に依存した分子間相互作用により、1) 孤立した分子の示すミクロスコピックな非線形特性だけを考えればよい場合、2) 分子性結晶のようにマクロスコピックな非線形光学特性を考えねばならない場合、3) これら2つのクロスオーバーとしてのメゾスコピックな非線形光学特性を示す場合に大別される。

本研究の目的は、電場変調分光法および時間分解分光法を用い、低分子有機材料のミクロスコピックなおよびメゾスコピックな3次非線形光学特性を決定すること、また、ミクロおよびメゾスコピックな3次非線形光学特性の関係から、分子の会合構造を明らかにすること、さらに、そのメゾスコピックな会合構造が非線形光学特性発現メカニズムにどのような影響を与えるかを明確にすることである。

本論文は8章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べる。

第2章では、本研究に用いた有機材料 DEANST (4-(N,N-diethylamino)- β -nitrostyrene)、S120 (1-methyl-1'-octadecyl-2,2'-cyanine perchlorate)、ピレンについてそれらの特徴を述べる。非線形分極に主として寄与するのは非局在 π 電子系であり、低分子の非線形光学材料は主にベンゼン環をその基本構造としている。DEANSTはベンゼン環の両端にドナー(電子供与基)であるジエチルアミノ基とアクセプター(電子吸引基)であるニトロエチレン基を置換することで大きな非線形性を発現するように設計された有機分子で、各種有機溶媒およびポリマーマトリクスにきわめて多量に溶解するという特徴を持っている。また、S120はシアニン色素の一種で、Langmuir-Blodgett法により薄膜を作製すると、分子が一次元方向に配列したJ会合体と呼ばれるメゾスコピックな会合構造をとることが知られており、このとき単量体の吸収の低エネルギー側にJバンドと呼ばれるきわめて鋭い吸収帯が現れる。また、ピレンは芳香族の4環式縮合環炭化水素であり、溶液中でエキシマー(励起状態分子と基底状態分子とが結合した2量体)を形成する。

第3章では、今回用いた電場変調分光法について詳述する。電場変調分光法は試料に静電場を印加し、それにより生じる微少な吸収変化を測定することで物質の電子状態を調べる方法である。また、静電場の印加により電子遷移の対称性が破られるので、通常の線形分光では測定できない禁制な準位への遷移を測定できる。さらに、吸収スペクトルが重なっている単量体と会合体などの異種分子種共存系に対して、印加電場に対する吸収スペクトル変化の違いから、両者の電子状態に関する情報を分離して得ることができる。くわえて、微分形で測定されるので微少な変化を非常に感度よく測定できるという特徴を持つ。本章では、電場を印加したときの吸収の変化(電場変調吸収スペクトル)が基底状態・励起状態間の永

久双極子モーメント差 $\Delta\mu$ および線形分極率差 $\Delta\alpha$ によってどのように記述されるか示している。また、この電場変調吸収スペクトルおよび線形吸収スペクトルから Kramers-Kronig 関係式を用いることで3次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ の実部および虚部の分散を評価する方法を示している。

第4章では、ピコ秒時間分解発光分光法について述べている。今回の測定では、ポリクロメーターとシンクロスキャンストリークカメラとを組み合わせた測定装置を用いることで発光スペクトルの時間変化を高感度に測定している。これにより、例えば定常蛍光スペクトルでは重なり分離できなかった異なる準位からの発光が、それぞれの減衰時定数の違いから区別できるようになる。

第5章では、DEANSTをPMMA (poly(methyl methacrylate)) に分散させた高分子薄膜の電場変調分光およびピコ秒時間分解発光分光の測定およびその考察を行っている。DEANSTはPMMA中にきわめて多量に分散させることができる。そこでPMMA中のDEANSTの濃度が重量比で0.1から40wt%と広範囲に渡って異なった試料を作製し、電場変調吸収スペクトルを測定した。ついで、その結果に対し、第3章で述べた方法で $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ の波長分散 (2.0-3.6 eV), $\Delta\mu, \Delta\alpha$ の値を評価してそれらの濃度依存性を調べた。線形吸収スペクトルは5-15wt%を越えると低エネルギー、高エネルギー側ともに広がっていき、またそれに伴って電場変調吸収スペクトルのピークも低エネルギー側にシフトしていく。また $\chi^{(3)}$ もこの濃度で、濃度に対する直線的な増加から外れて行き、3次超分極率 $\langle\gamma\rangle$ (分子1個当りの $\chi^{(3)}$) の値も減少していることが解る。以上の結果から15wt%以上の場合、3つの吸収バンドがあると考え、それぞれのバンドに対する $\Delta\mu, \Delta\alpha$ を評価した。その結果 $\Delta\alpha$ の値は3つのバンドとも濃度に対してあまり変化しなかったのに対し、 $\Delta\mu$ の値は減少していくことが解った。 $\Delta\alpha$ の値は体積の次元を持ち、分子の占める実効的体積を反映している。よって、低濃度でもみられる吸収バンドの $\Delta\alpha$ と低エネルギー側に新たにできたバンドの $\Delta\alpha$ の値の比が2であることから、この吸収バンドは2量体によるものと結論される。つまり高濃度のDEANST/PMMA膜中ではDEANSTは2量体を形成し、その結果 $\Delta\mu$ が減少、 $\langle\gamma\rangle$ の減少につながっていくことが明らかとなった。また、ピコ秒時間分解発光スペクトルの測定結果は、高エネルギー側の速い減衰成分と低エネルギー側の遅い減衰成分の、少なくとも2つの異なる準位からの発光が高濃度で観測された。これは高濃度においてDEANSTが2量体を形成しているという証拠の1つと考えられる。

第6章では、S120シアニン色素 Langmuir-Blodgett 薄膜 (LB膜) の電場変調分光の測定およびその考察を行っている。S120シアニン色素LB膜はJ会合体を形成するので、この薄膜の非線形光学特性を調べることで、メソスコピックな非線形光学特性を知ることができる。電場変調分光測定の結果、S120シアニン色素LB膜に関して $\Delta\mu = 1.6 \text{ D}$ 、 $\Delta\alpha = -1.5 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ と決定した。また、1.8から2.7 eVの範囲で $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ の実部と虚部の分散をも決定した。その値はJバンドにおいて $|\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)| = 2.8 \times 10^{-10} \text{ esu}$ という大きな値であった。同様の解析をS120単量体薄膜についても行ったところ、 $\Delta\mu = 0.70\text{-}0.83 \text{ D}$ 、 $\Delta\alpha = -(4.0\text{-}5.2) \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ 、また、単量体ピークにおいて $|\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)| = 2.5 \times 10^{-13} \text{ esu}$ であった。J会合体と単量体の $\Delta\alpha$ の値の比較から会合分子数は3ないし4と見積もられる。また、 $\chi^{(3)}$ の値はJ会合体の方が単量体に比べ3桁も大きくなっているが、これは、分子間双極子-双極子相互作用により、会合体内に1次元Frenkel型励起子が局在し、これにより非線形光学特性が増強されるためと説明される。

第7章では、ピレンをPMMA中に分散させた薄膜 (1 mol %) について電場変調吸収スペクトルを測定し、その結果から決定した $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ の分散 (3.26-5.60 eV) に関して述べている。

第8章では、本研究の結論を述べ、総括する。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 下 幹 雄
副 査 教 授 大 場 良 次
副 査 教 授 馬 場 直 志
副 査 助 教 授 森 田 隆 二

学 位 論 文 題 名

電場変調分光法による低分子有機材料会合体の 3次非線形光学特性に関する研究

本質的に高速であり、並列処理が容易であることなどから光による光の制御は、将来の情報・通信システムを支える技術としてきわめて重要である。このような光の長所を活かした光制御光素子（光スイッチ等）を構成するには非線形光学効果を用いるのが有効であり、なかでも光の強度に依存して屈折率が変化する3次の非線形光学効果の1つである非線形屈折率効果を利用すると、光カーシャッターのような全光型光スイッチが実現できる。そのための非線形材料には、大きな非線形性と短い応答時間が要求され、有機非線形光学材料はその高速応答性から最も有望であると考えられている。

有機材料を素子化する方法としては、分子性結晶、ポリマーマトリクスに分散させたもの、LB膜や蒸着膜などを用いることが考えられるが、これらは、分子集合体の構造に依存した分子間相互作用により、1) 孤立した分子の示すミクロスコピックな非線形特性だけを考えればよい場合、2) 分子性結晶のようにマクロスコピックな非線形光学特性を考えねばならない場合、3) これら2つのクロスオーバーとしてのメゾスコピックな非線形光学特性を示す場合に大別される。

本研究の目的は、電場変調分光法およびピコ秒時間分解分光法を用い、低分子有機材料のミクロスコピックおよびメゾスコピックな3次非線形光学特性を決定すること、また、ミクロおよびメゾスコピックな3次非線形光学特性の関係から、分子の会合構造を明らかにすること、さらに、そのメゾスコピックな会合構造が非線形光学特性発現メカニズムにどのような影響を与えるかを明確にすることである。

本論文は8章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的を述べる。

第2章では、本研究に用いた有機材料 DEANST (4-(N,N-diethylamino)- β -nitrostyrene)、S120 (1-methyl-1'-octadecyl-2,2'-cyanine perchlorate)、ピレンについてそれらの特徴を述べる。非線形分極に主として寄与するのは非局在 π 電子系であり、低分子の非線形光学材料は主にベンゼン環をその基本構造としている。DEANSTはベンゼン環の両端にドナー（電子供与基）であるジエチルアミノ基とアクセプター（電子吸引基）であるニトロエチレン基を置換することで大きな非線形性を発現するように設計された有機分子で、各種有機溶媒およびポリマーマトリクスにきわめて多量に溶解するという特徴を持っている。また、S120はシアニン色素の一種で、Langmuir-Blodgett法により薄膜を作製すると、分子が一次元方向に配列した J 会合体と呼ばれるメゾスコピックな会合構造をとることが知られており、このとき単量体の吸収の低エネルギー側に J バンドと呼ばれるきわめて鋭い吸収帯が現れる。また、ピレンは芳香族の4環式縮合環炭化水素であり、溶液中でエキシマー（励起状態分子と基底状態分子とが結合した2量体）を形成する。

第3章では、今回用いた電場変調分光法について詳述する。電場変調分光法は試料に静電

場を印加し、それにより生じる微少な吸収変化を測定することで物質の電子状態を調べる方法である。また、静電場の印加により電子遷移の対称性が破られるので、通常の線形分光では測定できない禁制準位への遷移を測定できる。さらに、吸収スペクトルが重なっている単量体と会合体などの異種分子種共存系に対して、印加電場に対する吸収スペクトル変化の違いから、両者の電子状態に関する情報を分離して得ることができる。くわえて、微分形で測定されるので微少な変化を非常に感度よく測定できるという特徴を持つ。本章では、電場を印加したときの吸収の変化（電場変調吸収スペクトル）が基底状態・励起状態間の永久双極子モーメント差 $\Delta\mu$ および線形分極率差 $\Delta\alpha$ によってどのように記述されるか示している。また、この電場変調吸収スペクトルおよび線形吸収スペクトルから Kramers-Kronig 関係式を用いることで 3 次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ の実部および虚部の分散を評価する方法を示している。

第 4 章では、ピコ秒時間分解発光分光法について述べている。今回の測定では、ポリクロメーターとシンクロスキャンストリークカメラとを組み合わせた測定装置を用いることで発光スペクトルの時間変化を高感度に測定している。これにより、例えば定常蛍光スペクトルでは重なり分離できなかった異なる準位からの発光が、それぞれの減衰時定数の違いから区別できるようになる。

第 5 章では、DEANST を PMMA (poly(methyl methacrylate)) に分散させた高分子薄膜の電場変調分光およびピコ秒時間分解発光分光の測定およびその考察を行っている。DEANST は PMMA 中にきわめて多量に分散させることができる。そこで PMMA 中の DEANST の濃度が重量比で 0.1 から 40 wt% と広範囲に渡って異なった試料を作製し、電場変調吸収スペクトルを測定した。ついで、その結果に対し、第 3 章で述べた方法で $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ の波長分散 (2.0-3.6 eV), $\Delta\mu, \Delta\alpha$ の値を評価してそれらの濃度依存性を調べた。線形吸収スペクトルは 5-15 wt% を越えると低エネルギー、高エネルギー側ともに広がっていき、またそれに伴って電場変調吸収スペクトルのピークも低エネルギー側にシフトしていく。また $\chi^{(3)}$ もこの濃度で、濃度に対する直線的な増加から外れて行き、3 次超分極率 (γ) (分子 1 個当りの $\chi^{(3)}$) の値も減少していることが解る。以上の結果から 15 wt% 以上の場合、3 つの吸収バンドがあると考え、それぞれのバンドに対する $\Delta\mu, \Delta\alpha$ を評価した。その結果 $\Delta\alpha$ の値は 3 つのバンドとも濃度に対してあまり変化しなかったのに対し、 $\Delta\mu$ の値は減少していくことが解った。 $\Delta\alpha$ の値は体積の次元を持ち、分子の占める実効的体積を反映している。よって、低濃度でもみられる吸収バンドの $\Delta\alpha$ と低エネルギー側に新たにできたバンドの $\Delta\alpha$ の値の比が 2 であることから、この吸収バンドは 2 量体によるものと結論される。つまり高濃度の DEANST/PMMA 膜中では DEANST は 2 量体を形成し、その結果 $\Delta\mu$ が減少、 γ の減少につながっていくことが明らかとなった。また、ピコ秒時間分解発光スペクトルの測定結果は、高エネルギー側の速い減衰成分と低エネルギー側の遅い減衰成分の、少なくとも 2 つの異なる準位からの発光が高濃度で観測された。これは高濃度において DEANST が 2 量体を形成しているという証拠の 1 つと考えられる。

第 6 章では、S120 シアニン色素 Langmuir-Blodgett 薄膜 (LB 膜) の電場変調分光の測定およびその考察を行っている。S120 シアニン色素 LB 膜は J 会合体を形成するので、この薄膜の非線形光学特性を調べることにより、メソスコピックな非線形光学特性を知ることができる。電場変調分光測定の結果、S120 シアニン色素 LB 膜に関して $\Delta\mu = 1.6$ D、 $\Delta\alpha = -1.5 \times 10^{-22}$ cm³ と決定した。また、1.8 から 2.7 eV の範囲で $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ の実部と虚部の分散をも決定した。その値は J バンドにおいて $|\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)| = 2.8 \times 10^{-10}$ esu という大きな値であった。同様の解析を S120 単量体薄膜についても行ったところ、 $\Delta\mu = 0.70$ -0.83 D、 $\Delta\alpha = -(4.0$ -5.2) $\times 10^{-23}$ cm³、さらに、単量体ピークにおいて $|\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)| = 2.5 \times 10^{-13}$ esu であった。J 会合体と単量体の $\Delta\alpha$ の値の比較から会合分子数は 3 ないし 4 と見積もられる。 $\chi^{(3)}$ の値は J 会合体の方が単量体に比べ 3 桁も大きくなっているが、これは、分子間双極子-双極子相互作用により、会合体内に 1 次元 Frenkel 型励起子が局在し、これにより非線形光学特性が増強されるためと説明される。

第 7 章では、ピレンを PMMA 中に分散させた薄膜 (1 mol%) について電場変調吸収スペクトルを測定し、その結果から決定した $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ の分散 (3.26-5.60 eV) に関して述べている。

第 8 章では、本研究の結論を述べ、総括する。

これを要するに、著者は、電場変調分光法およびピコ秒時間分解発光分光法により、低分子有機材料会合体の 3 次非線形光学特性とその構造および両者の関係について多くの新知見を得たものであり、非線形光学および応用物理学の進歩に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。