

二次非線形光学材料用ナフトキノンメチド系クロモフォア

Naphthoquinone Methide-type Chromophore
for the use as a Second-order Nonlinear Optical Material

工学部 応用化学科 久保 由治

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Yuji KUBO

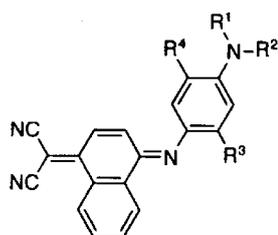
Naphthoquinone methide dyes, new types of second-order nonlinear optical materials, have been presented, which shows a large Pockels coefficient at 1.3 μm when poled in a poly (methylmethacrylate) matrix. The second-order nonlinear hyperpolarizability ($\mu\beta$) values obtained from the Pockels coefficients are $(5700-7400) \times 10^{-48}$ esu, being much higher than that of well-known Disperse Red 1.

レーザー光は高いスペクトル密度、空間的密度、干渉性に優れ、このような光の制御は高度情報化社会に向けて極めて重要な役割を持つ。非線形光学材料はレーザー光のような強電場と相互作用できることから光の波長変換、屈折率の変化による光の変調やスイッチング等に広く利用される最先端技術材料である。¹⁾ 著者らはこの種の材料として π 電子共役系有機化合物の適用を検討している。これはその非線形感受率が無機系材料と比較して非常に大きいことやそれが電子分極に由来することから、デバイスに応用された場合、ピコ秒以下の超高速応答性が期待される。二次の非線形性を表す分子超分極率 β は次の二準位モデルによって理解することができる。²⁾ ここで、 μ_{01} は基底状態から励起状態への遷移モーメント、 $\Delta\mu$ は基底状態と励起状態の双極子モーメントの差、 ω_0 は基底状態と励起状態のエネルギー

$$\beta_{zzz}(\omega_1 = \omega_2 + \omega_3) = \frac{|\mu_{01}|^2 \Delta\mu}{\hbar^2} \frac{\omega_0^2 (3\omega_0^2 + \omega_1\omega_2 - \omega_3^2)}{(\omega_0^2 - \omega_2^2)(\omega_0^2 - \omega_2'^2)(\omega_0^2 - \omega_3^2)} \quad (1)$$

ギー差に対応する振動数、 ω は関係する光の振動数を表す。よって、有機非線形光学材料は分子内に電子供与性基と電子吸引性基を含み、それらが π 共役系で連結されている分子内電荷移動型化合物であり、大きな遷移モーメントと双極子モーメントを持つことが非線形分極の由来として重要である。しかし、二次の非線形光学材料にはその構造が巨視的に反転対称性を有しないという制限が存在する。³⁾ よって、 β の大きいクロモフォアをいかに極性構造に配向させるかがデバイス化へ主要な課題となっている。現状では結晶の構造を予測したり、制御する事が極めて困難であることから、他の方法が模索された。このひとつのブレイクスルーとして利用されるのがポールドポリマーである。⁴⁾ これは高分子の膜に電場を印加させながらガラス転位温度以上に加熱して、 β の大きな分子を配向させた後、室温まで冷却して配向を固定する。

以上の背景を基に、著者らは新規な非線形光学材料としてナフトキノンメチド系クロモフォア⁵⁾を提案している(Scheme1)。この色素体は強力なアクセプターとしてジシアノメチレン基を有する分子内電荷移動型の発色系で、ドナー成分とアクセプター成分との間で分子内立体反発に基づくねじれが存在

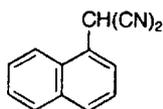


Scheme 1

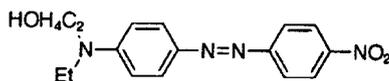
1a: R¹ = Et, R² = C₂H₄OH, R³ = Me, R⁴ = H

1b: R¹ = R² = Et, R³ = R⁴ = H

1c: R¹ = R² = Et, R³ = NHCOMe, R⁴ = OMe



2



DR1

しているのかかわらず、近赤外領域に吸収極大があることが注目された。⁶⁾ このように標題クロモフォアはその吸収帯が長波長領域に存在するために波長変換素子として適用することはできないが、その電気光学特性を利用して光変調素子や光スイッチ素子を作製する材料として用いることができる。特に、1.3 μmや1.5 μmの光に対して大きな非線形性を示せば、これらに好適な素子を作製する事が可能である。本稿では、ナフトキノンメチド系クロモフォアを含むポールドポリマーを作製し、新しい電気光学素子としての評価を行ったので報告する。

標題クロモフォア **1** は著者らが開発した酸化的縮合反応を適用して合成された。⁵⁾ すなわち、カプラーとなる1-ナフトチルマロニトリル **2**⁷⁾ は1-ナフトチルアセトニトリルを出発原料に3段階で合成された。その **2** と置換アニリン類をアルカリ条件下、NaOCl、もしくは(NH₄)₂S₂O₈の添加に伴う反応の結果、目的物 **1** を26.5~33%の収率で得た。

このクロモフォアを二次的非線形光学材料として用いるには、分子を極性方向に配向させる必要がある。そこで、**1** とポリメチルメタクリレート(PMMA)を溶解したシクロペンタノン溶液をスピニングし、得られた2~3 μmのフィルムをインディウムティンオキシド(ITO)電極上に作製した。溶媒を除去した後に、金の薄層を真空蒸着して110 °C、0.5 MV cm⁻¹の電場にてサンプルをポーリングした。そして、1.31 μmの半導体レーザーを用いて、電気光学係数であるポッケルス係数 r_{33} ⁸⁾ を求め

$$r_{33} = \frac{2 \chi^{(2)}}{n^4}, \quad \chi^{(2)} = \frac{N f_{\omega}^2 f_0 f_0' (\mu \beta E_p)}{5kT_p} \quad (2)$$

た。この r_{33} と $\mu \beta$ 積との間には(2)式の関係がある。ここで、 n は屈折率、 N は色素の数密度、 f_{ω} と f_0 は振動数 ω (光) と振動数 0 の局所場補正因子、 E_p は外部から印加する静電場、 T_p は分子配向が決定された温度、 k はボルツマン定数を表す。(2)式の成立にはポールドポリマーが会合しないことが前提となる。そこで **1a** を含むポールドポリマーの濃度依存性を検証したところ、Figure 1のような直線関係が得ら

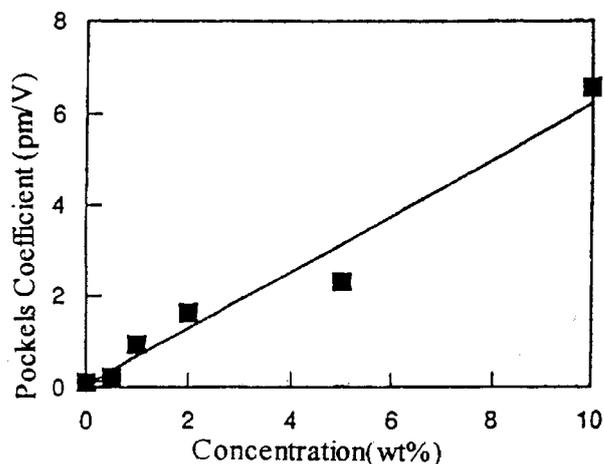


Figure 1 Concentration dependence of Pockels coefficients for **1a** after poling in 0.5 MV cm⁻¹ electric field in PMMA.

れた。よって(2)式を用いてポッケルス係数 r_{33} から $\mu\beta$ 積を換算した。ここで、($E_p=0.5 \text{ MV cm}^{-1}$)に対する局所場補正因子は T_p における静的な誘電因子から計算することができ、その($f_{\omega}^2 f_0 f_0'$)は7と仮定された。また T_p は $100 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。そこで、本測定法の信頼性を評価する目的で、その性質がよく知られているデバイスパースレッド1 (DR1)の $\mu\beta$ 積を求めたところ、 $825 \times 10^{-48} \text{ esu}$ ($\lambda=1.31 \mu\text{m}$)となり、電場誘起第二高調波(EFISH法)発生法より誘導された値($\mu\beta=1080 \times 10^{-48} \text{ esu}$)とよく一致した。このようにして得られたナフトキノンメチド類の $\mu\beta$ 積をDR1のそれとともにTable 1にまとめた。ポールドポリマー 1は $(5700-7400) \times 10^{-48} \text{ esu}$ の $\mu\beta$ 積を示し、DR1のそれよりもかなり大きい値を示した。しかしながら、これら色素の分子量の増加は少なく、化合物 1は効果的な非線形光学材料用クロモフォアとして有効であることが示唆された。

目下、クロモフォアの高濃度化と高い熱安定性が得られるペンダント型ポリマーの合成と機能について検討している。

尚、本研究は三菱化学横浜総合研究所、荒牧晋司氏らとの共同研究の一環として実施されたものである。この成果は昨年、SPIE's Annual Meetingで発表され、⁹⁾ その一部は速報された。¹⁰⁾

Table1 Absorption maxima, $\mu\beta$ ($\omega = \omega + 0$) products in PMMA films at $1.31 \mu\text{m}$

Compound	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}^a$	$\mu\beta(10^{-48} \text{ esu})^b$
1a	752	743	6100(3080)
1b	728	716	5700(3040)
1c	802	798	7400(3300)
DR1	470	-	825(-)

^aIn ethyl acetate solution. ^bValues of parentheses represent $\mu\beta_0$, zero-frequency hyperpolarizability product, obtained from the extrapolation of the measured $\mu\beta$ values using the two-level model.¹¹⁾

文献

- 1) P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction of Nonlinear Optical Effect in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991; *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Prospective*, ed. S. R. Marder, J. E. Sohn, and G. D. Stucky, ACS Symp. Ser. 455: Washington, DC, 1991; Recent comprehensive review for optical nonlinearities in Chemistry: *Chem. Rev.*, **94**, 1 (1994).
- 2) J. L. Ouder and D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2664 (1977); J. L. Ouder, *J. Chem. Phys.*, **67**, 446 (1977).
- 3) 近年、 C_{60} や銅フタロシアニンフィルムのような中心対称構造を持つ分子系が光第二高調波発生(SHG)を発現する事が見出され、その機構解明が検討されている: H. Takezoe, H. Hoshi, T. Yamada, K. Ishikawa, and A. Fukuda, 2nd International Conference on Organic Non-linear Optics, Kusatsu, 1995, Extended abstr., 22, and references cited therein.

- 4) V. P. Rao, Y. M. Cai, and A. K.-Y. Jen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1689(1994) and reference cited therein.
- 5) Y. Kubo, F. Mori, K. Komatsu, and K. Yoshida, *J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1*, 2439 (1988); Y. Kubo, M. Kuwana, K. Yoshida, Y. Tomotake, T. Matsuzaki, and S. Maeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 35 (1989).
- 6) Y. Kubo, K. Yoshida, M. Adachi, S. Nakamura, and S. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2868 (1991).
- 7) J. K. Williams, E. L. Martin, and W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.*, **31**, 919 (1966).
- 8) C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1734 (1990).
- 9) S. Aramaki, Y. Okamoto, T. Murayama, and Y. Kubo, *Proc. SPIE.*, **2285**, 58, (1994).
- 10) Y. Kubo, S. Aramaki, Y. Okamoto, and T. Murayama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 969 (1995).
- 11) K. D. Singer, J. E. Sohn, L. A. King, H. M. Gordon, H. E. Kats, and C. W. Dirk, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 1339 (1989).