

3次非線形光学能を有する Phthalocyanine 側鎖型ポリイミドの合成

山形大院・工 酒井 良正, 上田 充*, 矢作 晃, 丹野 直弘

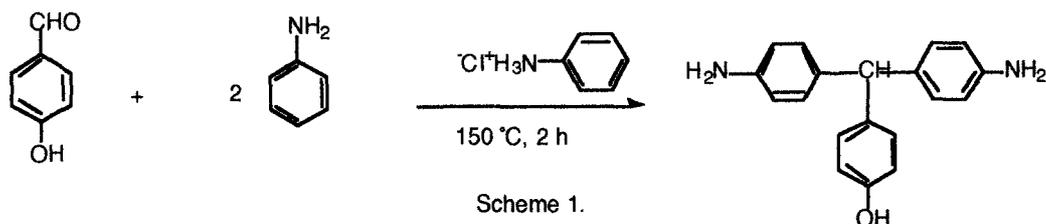
[緒言]

3次の非線形光学用有機材料としては、共役系高分子を中心に研究が進められてきた。一方、2次元 π 電子共役系の化合物も、バンドギャップやその吸収の振動子強度が共役系高分子に匹敵するものがあることから、充分大きな3次非線形感受率を有することが期待される。実際、大環状 π 共役化合物である Phthalocyanine (Pc)は光電変換材料、導電材料などとして種々の研究がなされ、中心金属としてアルミニウムを有する Pc の $\chi^{(3)}$ は 5×10^{-11} esu と、共役高分子にも匹敵することが明らかにされている。一般に Pc は凝集構造を取りやすく、3次非線形感受率が減少する。現在、分子凝集を防ぐために Pc 環周辺を修飾することが行われている¹⁾。この方法に対して、高分子に Pc を直接導入することも Pc の分子凝集を防ぐために有効であると考えられる。そこで、本研究は Aluminum Phthalocyanine (AlPc) を導入した3次光学非線形能を有するポリイミドを合成することを目的にした。

[実験および結果と考察]

最近、銀トリフレート存在下、フェノールとクロロアルミニウムフタロシアニン (AlPc) の反応が容易に進行することが見いだされた²⁾。AlPc は直径 13.3 Å と嵩高いため、ヒドロキシ基間の距離が小さいと立体的に導入されにくい。そこで、AlPc を側鎖に導入するにあたって、我々はポリマーマトリックスとして、以下の式に示されるポリヒドロキシイミドに着目した。p-ヒドロキシフェニル構造を有するジアミン 4,4'-Diamino-4''-hydroxytriphenylmethane (DHTM) を用いてポリイミドを合成した場合、そのヒドロキシ基間の距離は 22.3 Å (Cache system の MOPAC より) であり、導入が容易であると考えられる。

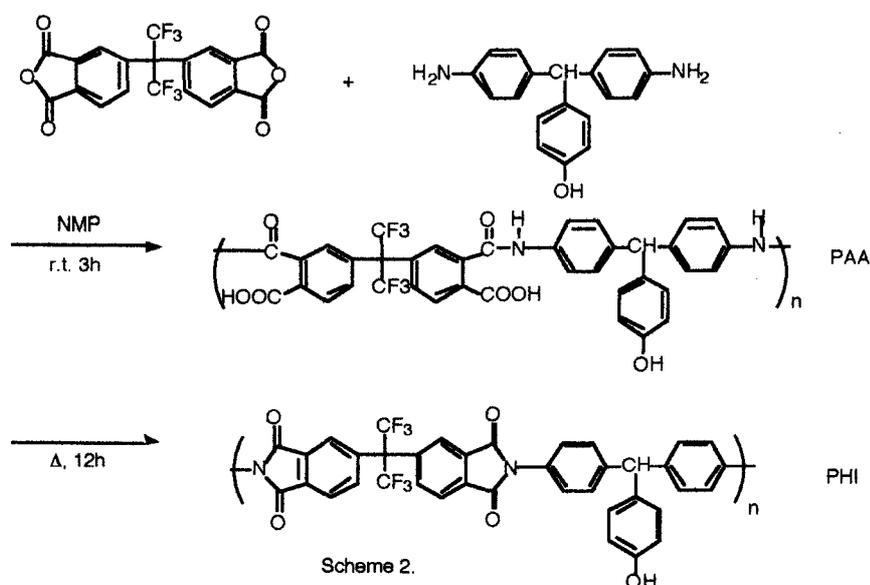
4,4'-Diamino-4''-hydroxytriphenylmethane (DHTM) の合成



DHTM の合成は、Draske *et al.*³⁾ の方法に従い、4-Hydroxybenzaldehyde を出発原料として過剰の Aniline と少量の Aniline hydrochloride を加え、150 °C にて反応を行った。(Scheme 1.)

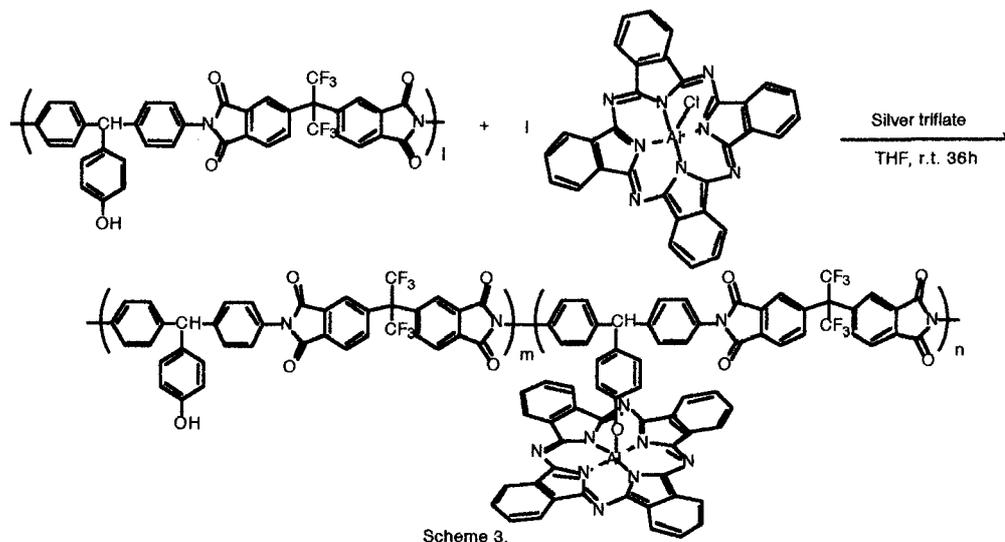
ポリヒドロキシイミド (PHI) の合成

得られるポリイミドの溶解性を考慮して二酸無水物として 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) を選択し、ジアミン DHTM との開環重付加反応を行い、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸 (PAA) を高収率で得た。この得られた PAA をキシレン中にて共沸脱水を行った後、180 °C で 12 時間減圧乾燥して熱イミド化しポリヒドロキシイミド (PHI) を得た。(Scheme 2.) 得られた PHI の構造決定は、IR スペクトル、元素分析にて行った。



対数粘度が 0.52 dL/g (in NMP at 30°C) の PHI の分子量を GPC で測定した。その結果、数平均分子量は $M_n = 35,000$ 、重量平均分子量は $M_w = 66,500$ 、分子量分布は 1.9 であった。

Aluminum Phthalocyanine 側鎖型ポリイミド (APSPI) の合成



クロロアルミニウムフタロシアニン (1 mmol, 0.57 g) とトリフルオロメタンスルホン酸 銀 (1 mmol, 0.27 g) を THF 20 ml 中に溶解し 12 時間攪拌した。その溶液に PHI (1 mmol, 0.73 g) を加え 24 時間攪拌を行い、APSPI を得た。(Scheme 3.) APSPI の構造決定は、IR, $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにて行った。

APSPI に対する AIPc の導入率の検討

次に、AIPc の PHI に対する導入率の検討を行った。すなわち、AIPc の PHI のヒドロキシ基に対する導入率を Visible スペクトルを用いて、APSPI の Q-バンドの吸光度と PHI にドーブした AIPc の Q-バンドの吸光度を比較して決定した。

その結果、AIPcの導入率は60%と求まった。更に、元素分析からも導入率を求めた。元素分析の結果、60%のAIPc導入率で計算を行うと実測値と非常に良い一致が見られた。この2つの結果よりAIPcの導入率は60%であると決定した。 Anal. Calcd for $(C_{38}H_{20}F_6N_2O_5)_2 (C_{70}H_{35}F_6N_9O_5Al)_3 \cdot 1.1H_2O$: C, 67.56; H, 2.91; N, 8.54. Found: C, 67.51; H, 3.00; N, 8.61.

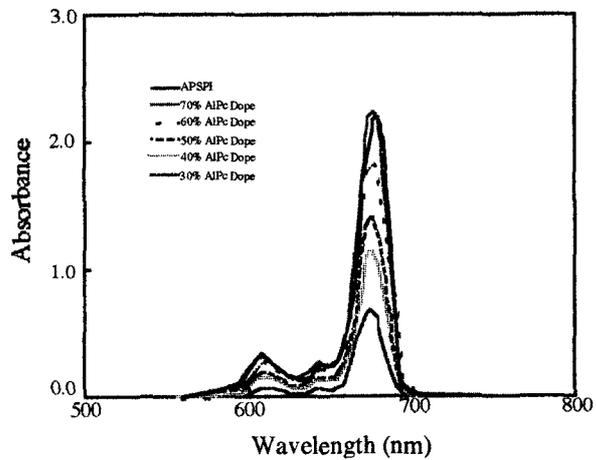


Figure 1. Visible spectra(Q band) of APSPi and PHLs containing various mol % of aluminum phthalocyanine in NMP.

Z-スキャン法による3次非線形光学特性評価

これまで3次非線形光学感受率は、非線形屈折率を測定し算出されてきた。^{4~6)} すなわち、非線形干渉計使用法、縮退4光波混合、近縮退3光波混合、楕円回転法、そしてビーム歪み測定法等を含めて様々な方法が用いられてきた。最初の3つの方法、つまり非線形干渉計使用法、光波混合は高感度な方法だが、相対的に複雑な実験装置が必要である。それに対してビーム歪み測定法は相対的に感度は良くないが詳細に光波の伝播が解析できる。これらの問題をふまえて新規に開発されたZ-スキャン法は、空間ビーム歪みの原理を基とした高感度で非線形屈折率のダイレクトな測定を可能にすることができる測定法である。

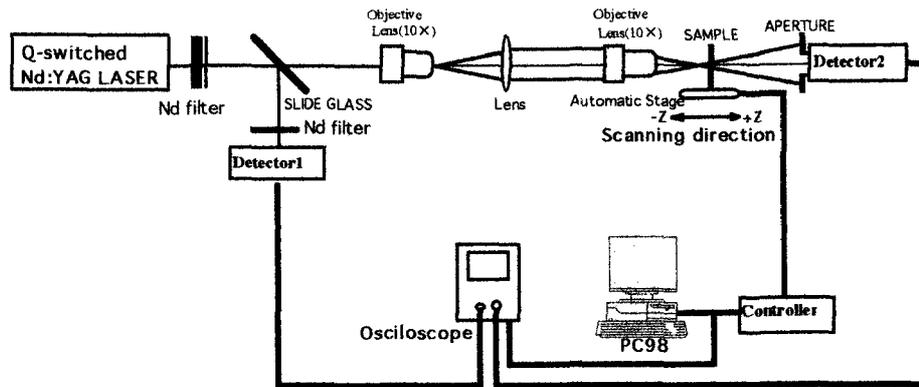


Figure 2. Schematic diagram of the experimental setup for measuring nonlinearities refractive using Z-scan.

したがって、様々な材料の非線形屈折率を簡単に測定でき、それによって3次非線形光学感受率を導出できるため、現在注目を集めている。そこで、APSPiをガラス基板上にスピンコートして得られたフィルムの非線形屈折率をZ-スキャン法で測定した。(Figure 3.)

測定で得られた非線形屈折率から3次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ を算出した結果、膜厚 $0.9\mu\text{m}$ で $\chi^{(3)}$ が 4.2×10^{-9} esu という非常に高い数値が得られた。さらに、膜厚を変えて測定を行ったところ、Yagレーザー($1.064\mu\text{m}$)の伝搬が起こり始める膜厚($1\mu\text{m}$ ~)から徐々に非線形屈折変化による透過率曲線に新たな透過率変化が起こった。(Figure 4.)

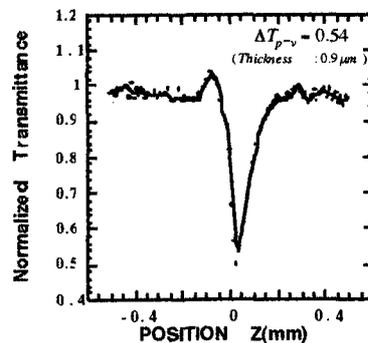


Figure 3. Normalized transmittance of the Z-scan measurement using APSPi film thickness $0.9\mu\text{m}$. The peak power was $19.2\text{MW}/\text{cm}^2$ for sample.

一般にZ-スキャン法にて、負の非線形屈折率を持つ材料を測定した場合、通常焦点以降の+Zでは、自己発散効果(Self-defocusing)によりビームが発散し、透過率減少(Valley)を導く。しかしながら、サンプルの非線形性、つまり非線形屈折率 n_2 が大きくなると、媒質中の屈折率 $n = n_0 - n_2/E^2$ は大きくなる。よって、非線形性の大きい媒質中の光の伝搬効果から、発散したビームにおいて収束した光が生じる Self-Transparency という現象が生じたものと考えられる。この伝搬効果を表したものを Figure 5. に示す。電界強度分布の変化より、この効果は光力一効果に依存したものであると考えられる。

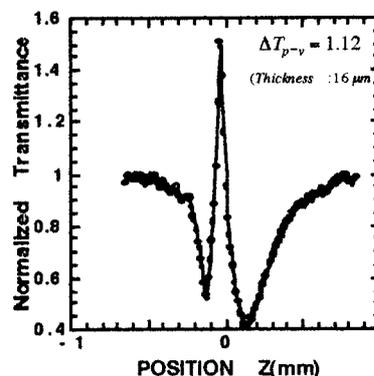


Figure 4. Normalized transmittance of the Z-scan measurement using APSPi film thickness 16 μm . The peak power was 0.63 MW/cm^2 for sample.

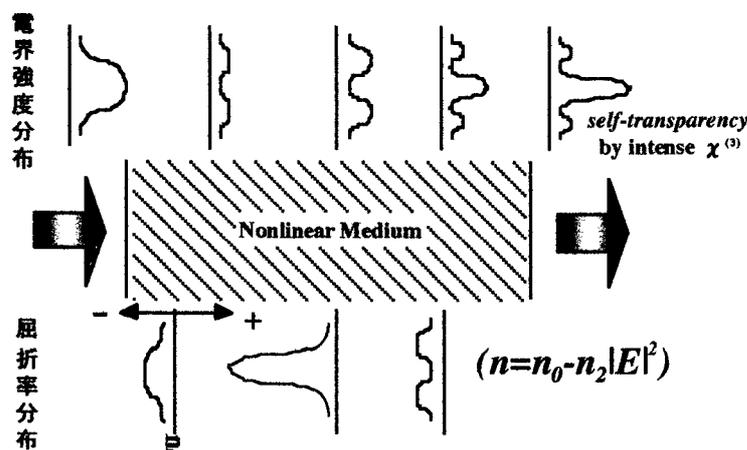


Figure 5. Self-transparency by intense $\chi^{(3)}$.

n : Refraction Index
 n_0 : APSPi's Refraction Index
 n_2 : Nonlinearities Refraction Index
 E : Electro Field Profile

[結論]

フタロシアニン(Pc)の凝集を抑制するため、銀トリフレート存在下、ポリヒドロキシイミド(PHI)とクロロアルミニウムフタロシアニンとの高分子反応を行い、側鎖にアルミニウムフタロシアニン(AIPc)を有するAPSPiを合成した。得られたAPSPi中のAIPcの導入率をVisibleスペクトルと元素分析を用いて60mol%と決定した。APSPiは有機溶媒に対する溶解性がよく、スピコートにて薄膜を作製した。このAPSPi薄膜をZ-スキャン法を用いて3次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ を測定したところ、 $\chi^{(3)}$ は 4.2×10^9 esu という非常に高い数値が得られた。これは、ポリイミドの側鎖にAIPcを導入することで、AIPcの凝集が制御され $\chi^{(3)}$ の増大に繋がったと考えられる。この研究により、高分子の側鎖に大きな2次元 π 電子共役系の化合物を導入する方法は、高い3次非線形光学特性を有する材料合成に有用であることが示された。

<References>

- (1) Tian, M.Q.; Yanagi, S.; Sasaki, K.; Wada, T.; Sasabe, H. *Journal of the Optical Society of America B Optical physics.* **1998**, *15*, 846.
- (2) Kraus, G.A.; Vander Louw, S.J. *Syn. Lett.* **1996**, 727. Kraus, G.A.; Vander Louw, S.J. *Syn. Lett.* **1996**, 727.
- (3) Ueda, M.; Nakayama, T. *Macromolecules.* **1996**, *29*, 6427.
- (4) Esser, A.; Haas, K.H.; Saitoh, H.; Schrof, W.; Wuensch, J.R. In *Extended Abstracts of International Symposium on Non-linear Photonics Materials*, Japan High Polymer Center: Tokyo, May 24-25, 1994; p 174
- (5) Wada, T.; Matsuda, T.; Sasabe, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *247*, 139
- (6) Kaino, T.; Kurihara, T. In *Polymers for Lightwave and Integrated Optics*, Hornak, L.A., Ed; Marcel Dekker, Inc: New York, 1992; p 647.