テーマ資料

(色材, 62 [6] 352-359. 1989)

有機非線形光学材料とファインケミカルズ

松 岡 賢*

1. はじめに

有機非線形光学材料は、レーザの利用を目的としたオプトエレクトロニクス材料に関連して最近特に注目されている。そして、国際学会や研究討論会が盛んに開催されており、物理、量子化学、有機合成および材料化学の分野を含む広い領域で活発な研究活動が展開されている。ファインケミカルズ、特に色素化学とのかかわりにおいては半導体レーザの波長変換に関連する研究が注目されており、第二高調波発振 (SHG, Second Harmonic Generation) を目的とした材料の研究開発が活発に行われている。本報では特に SHG に関連するファインケミカルズの分子設計と材料開発の現状について述べる。有機非線形光学の理論、全般的な応用などについてはすでに解説書^{1,2)}にまとめられているのでそれを参照していただきたい。

2. SHG 材料の分子設計と結晶設計

物質に光が入射すると光の振動電場に比例する分極が生じるが、レーザ光のように強い電場の下ではその2次、3次……に比例する項が生じる。すなわち非線形効果が現われる。

$$P = X^1 E + X^2 E \cdot E + X^3 E \cdot E \cdot E + \dots \quad (1)$$

ここで、 P はマクロな分極、 E が入射光電場、 X が感受率といわれるもので1次 X^1 、2次 X^2 、3次 X^3 ……となる。非線形光学材料、たとえば単結晶についての SHG はこの X^2 の大きさによって評価されることになる。

一方、分子レベルでのミクロな分極 p は式 (2) のように局所電場 E' により展開される。

$$p = \mu + \alpha E' + \beta E' \cdot E' + \gamma E' \cdot E' \cdot E' + \dots \quad (2)$$

平成 1.2.1 受理

Fine Chemicals for Organic Nonlinear Optical Materials

Masaru MATSUOKA

* 大阪府立大学工学部応用化学教室
堺市百舌鳥梅町4丁 (〒591)

μ は永久双極子モーメント、 α は線形分極率、 β 、 γ はそれぞれ2次および3次の分子 (超) 分極率と呼ばれる。SHG に関しては β が大きいことが重要となる。ここで β は複雑な式¹⁾によって誘導されねばならないが、SHG の場合には π 電子の分極に起因することや、分子内 CT 型の発色系によって大きく影響されることが知られているので、分子設計においては簡略化された Oudar の二準位モデル式 (3) が一般に用いられている³⁾。

$$\beta_{CT} = \frac{3e^2\hbar^2}{2m} \times \frac{\Delta E \times f \times \Delta\mu_{ge}}{\{\Delta E^2 - (2\hbar\nu)^2\} \{\Delta E^2 - (\hbar\nu)^2\}} \quad (3)$$

ここで、 ΔE は第一励起エネルギー、 $\hbar\nu$ は入射レーザ光のエネルギー、 f は振動子強度で $\Delta\mu_{ge}$ は第一励起に対応する基底状態と励起状態の双極子モーメント差を示す。(3) 式において β を大きくするためには3つの要因が考えられる。

(1) ΔE はできるだけ小さいことが望ましい。すなわち、材料の λ_{max} が長波長側にあることが有利となるが、SHG によって発生する倍波の領域に吸収端があることは不利となるので ΔE を小さくすることには限界がある。たとえば、半導体レーザ (780~830 nm) を光源とする場合には、400 nm 付近に吸収端がないことが必要となり、材料の λ_{max} は 300 nm (無色) 近くになくなくてはならないことになる。

(2) 振動子強度 f の大きな発色系を選ぶ必要がある。発色系において f を大きくするためには共役系を長くすることが重要となるが、この場合には ΔE も小さく

〔氏名〕 まつおか まさる

〔現職〕 大阪府立大学工学部助教授

〔趣味〕 スキー、釣、ドライブなど

〔経歴〕 昭和41年大阪府立大学工学部応用化学科卒業、42年同学助手、53年講師、54年助教授、48年工博 (大阪府立大学)、49年 (スイス連邦工科大学 Zolli-

nger 研に博士研究員)

なってしまう。そこで、限られた ΔE の範囲で効率良く f を大きくするためには分子内 CT 型発色系が最も有利となる。すなわち、分子の両端にドナーとアクセプターを導入し、共役鎖をできるだけ単純化して遷移確率を大きくすることが大切となる。また、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づくピークが第一吸収帯よりも長波長側に出ないこと、吸収の半値幅が小さいことなどが大切な因子となる。

(3) $\Delta\mu_{ge}$ の大きな発色系を選ぶ必要がある。 $\Delta\mu_{ge}$ は共役系の長さに比例して大きくなることが知られているが³⁾、この場合には ΔE もそれにつれて小さくなり $\lambda_{\max}$ の深色シフトが起こるので好ましくない。一般に分子内 CT 型発色系をとる化合物では、 $\Delta\mu_{ge}$ が正の値をとるものと、負の値をとるものがある。すなわち、 μ_g が μ_e より小さい場合は $\Delta\mu_{ge}$ は正となり、逆の場合は負となる。一般的な化合物では $\Delta\mu_{ge}$ は正となる。この場合、 μ_g が小さくて μ_e が大きい発色系の検索や、 $\Delta\mu_{ge}$ を大きくするような構造改変が重要になる。具体的には導入するドナーとアクセプターの種類や置換位置、さらには立体異性などによっても $\Delta\mu_{ge}$ が大きく異なるので、次に述べる PPP MO 法によって得た計算値をもとにして $\Delta\mu_{ge}$ の構造相関性を確立する必要がある。

一方、 $\Delta\mu_{ge}$ が負となる発色系としては 1 や 2 など多くの化合物が知られている。これらの場合にも、 β はその絶対値の大きさが問題となるので、 β の正負は関係しない。しかし、基底状態より大きな双極子をもつことになるので、それだけ分子間で双極子を相殺する作用が大きくなり、SHG 発生に必要な分子のパッキングに不利になるものと考えられる。計算上大きな β 値をもつシアニン系色素が SHG 活性をほとんど示さないのもこの理由によるものと考えられる。

PPP MO 計算によって (3) 式から有機分子の β を簡便に求めることができる。計算法の精度を *p*-ニトロアニリン (実測 18, 計算 17.2) と 4-*N,N*-ジメチルア

$$1 \quad \text{計算 } \beta = -65 \times 10^{-30} \text{ esu}$$

$$2 \quad \text{計算 } \beta = -32 \times 10^{-30} \text{ esu}$$

ミノ-4'-ニトロスチルベン (実測 450, 計算 418, いずれも 1,064 nm 光を用いた場合の β 値で単位は 10^{-30} esu) について調べたところ、実測値と計算値が良く一致したので、PPP MO 法が β の評価にきわめて簡便で精度の高い方法であることがわかった⁴⁾。最近では σ 電子系を含めたより精度の高い CINDO/S-CI 法¹⁾や *ab initio* 法⁵⁾による β 値の計算もすでに行われている。表-1に(3)式を用いて計算したスチル系化合物の結果を示す。

スチル系発色系 3 では $\Delta\mu_{ge}$ は正となり、その値は 3 a の 8.8 から 3 b で 12.1, 3 c で 12.6 へと大きくなる。すなわち、3 b では CN 基の導入によって μ_e が大きくなり、3 c では共役鎖のエチレンユニットが増えたことによって μ_e がより大きくなったことがわかる。そして ΔE は、3 a の 3.0 から 3 b で 2.6, 3 c で 2.7 へと減少し、その結果 $\lambda_{\max}$ は 3 a の 428 nm から 3 b (512 nm), 3 c (480 nm) へと長波長シフトしたことがわかる。一方、 f は 3 b で小さくなり 3 c では大きくなっている。これらの値から求めた β は 3 a で 88, 3 b で 326, 3 c で 368 となり、先に述べた ΔE , $\Delta\mu_{ge}$ と f の 3 つの因子がそれぞれ β に影響を及ぼしていることがわかる。このようにして有機分子の β 値を PPP MO 法によって算出し、その値に影響を及ぼす 3 つの因子と構造の相関性を解明していくことができる。

一方、SHG 活性は反転対称中心をもたない結晶について認められるので、SHG 活性の構造相関性を解明するためには結晶の X 線解析が不可欠となる。今までに、強い SHG 活性を示す MNA 4⁶⁾ や PAN 5⁷⁾, NPP 6⁸⁾ や DAN 7⁹⁾ (Scheme 1) など多くの化合物について、そ

Table 1. PPP MO calculation of β values for cyanostyryls⁴⁾

	μ_e (D)	μ_g (D)	$\Delta\mu_{ge}$ (D)	ΔE (eV)	f	$\beta^a)$	$\lambda_{\max}$ (nm)
3 a	17.07	8.31	8.76	3.029	0.937	88	428
3 b	21.02	8.90	12.11	2.605	0.731	326	512
3 c	22.20	9.58	12.62	2.741	1.319	368	480

a) Molecular polarizability by YAG laser (1,064 nm, $\times 10^{-30}$ esu).

3a : R=Me, X=H, Z=CN

3b : R=Me, X=Z=CN

3c

のX線解析結果が報告されている。これらの結晶ではいずれも結晶に対称中心がなく、分子の双極子が相殺されずに残るため SHG 活性を示すことがわかる。したがって、SHG 活性と構造の相関性を確立していくためには、SHG 活性な化合物とその誘導体で SHG 不活性な化合物のパッキング状態をX線解析によって知り、その置換基効果を解明していくことも必要である。最近、PAN には結晶に多形があり、一方は SHG 活性だが、他方は不活性となることがわかった^{7,22)}。すなわち、わずかなエネルギー差によって結晶が多形をもつことはいくつかの化合物についてすでに見い出されており、結晶材料の探索で一つの問題点にもなっている。今のところパッキングを支配する置換基の効果について統一的な考察ができるだけの結果が集積されていないが、結晶に対称中心をもたせない方法としては不斉中心や複素環の導入、立体障害をもつ置換基の導入や分子間水素結合が可能な置換基の導入、対アニオンの効果、などが知られている¹⁰⁾。しかし、それらを調節して SHG 活性に導く方法は今のところ十分には確立されていない。そこで、高分子中に有機分子を高濃度にドープして配向させる方法¹¹⁾、LB 膜化による配向¹²⁾、固相重合による配向¹³⁾などの方法も盛んに研究されている。また、計算機化学の長足の進歩によって分子のパッキングなどの複雑な系についてのシミュレーションも可能になってきている。すなわち、分子の結晶構造を計算によって予測しようとするものである。すなわち、主要な空間群を想定して各々についてエネルギー計算を行い、最少エネルギーをもつ空間群を予測することによって、その分子の SHG 活性を予測しようとする試みがすでになされている。将来的にはX線解析データベースを利用した知識ベースを構築することによって化合物のX線構造が計算によって予測できるようになるかもしれない⁵⁾。

Scheme 1

3. SHG 材料の開発

今までに数多くの有機分子について、その SHG 活性

が調べられており、それらの結果は成書¹⁾にまとめられている。SHG 活性の一次評価は粉末法によって行われており、その相対強度は対尿素比として表わされている。ところが、材料をデバイス化して使用するためには単結晶や高分子材料が必要なので、最終的な光学特性は2次の感受率 X^2 について調べられなければならない。すなわち、粉末法による評価は、SHG 強度が粒径や不純物によって大きく影響されることがわかっているため、あくまでも無数の有機化合物をスクリーニングすることが目的であり、その強度比も定量的な結果とはならない。したがって、合成化学的立場からみれば、まず β 値の大きな有機分子を探索する必要がある。以下に、SHG に関連して興味のあるファインケミカルズを発色系別に述べる。

3.1 ニトロベンゼン系化合物

π -ニトロアニリン (PNA) は強い分子内 CT 型発色系をとるが、対称性をもつので SHG 不活性である。その2-メチル誘導体 4 (MNA) はメチル基の導入によって分子の対称性がくずれ、C_{2v} の空間群をもつ SHG 活性な結晶を与える。PNA の構造改変によって活性が得られた化合物として PAN 5 や NPP 6 などがあげられる (Scheme 1)。したがって、PNA を高分子中に高濃度に配向分散させて SHG を得る研究がなされており、ポリアミド中での成功例が発表されている¹¹⁾。ただ、これらの材料は 400 nm に吸収をもつので半導体レーザを光源とする場合には $\lambda_{\max}$ の短波長化が必要となる。ドナーとアクセプターを一定にした場合、ベンゼン環をピリジンもしくはビペリジン環などの含窒素芳香環 8 とすることによって、 $\lambda_{\max}$ を短波長化することができる (Scheme 2)。N 原子の導入による $\lambda_{\max}$ のシフトは PPP MO 法をはじめ他の MO 計算によっても定量的に予測できるので分子設計に有用である。

SHG 活性なニトロベンゼン誘導体 9 の構造と $\lambda_{\max}$ 、尿素比による SHG 強度の関係を表-2 に示す。ただ、これらの化合物はドナーとしてのアミノ基やアルキルアミノ基の導入によって吸収端が 400 nm を越えるので、 $\lambda_{\max}$ の短波長化が必要である。すなわち、ドナー性を

	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
X, Y = CH	375	
X = N, Y = CH	342	-33
X, Y = N	312	-63

Scheme 2¹⁾

Table 2. SHG efficiency and some properties of nitrobenzene derivatives¹⁾

	Y	R	X	SHG ^{a)}
9	H	CH ₃	CH	22
	H	Cl	CH	40
	HO(CH ₂) ₃ -	H	CH	80
	"	CH ₃	CH	8
	"	CF ₃	CH	30
	HOCH ₂ (CH ₃)C*H-	H	CH	22
	"	H	N	92

a) SHG efficiency by 1,064 nm (YAG) against that of urea.

Table 3. SHG efficiency and some properties of nitrophenyl-heteroaromatics¹⁴⁾

	R	$\beta^a)$	$\lambda_{\max}$ (nm)	cutoff (nm)	SHG ^{b)} G	SHG ^{c)} B	B/G
10	MNA (NH ₂)	22.4	374	458	22	5.1	0.23
	22.2	327	410	9.6	3.6	0.38
	27.5	312	402	16	6.7	0.42
	31.7	267	388	6.4	5.3	0.83
	19.2	285	390	12.9	10.7	0.84

a) Calculated β value ($\times 10^{-30}$ esu).

b) SHG efficiency by 1,064 nm (YAG) against that of urea.

c) SHG efficiency by 840 nm (dye laser) against that of urea.

弱くする必要がある。

岡崎ら¹⁴⁾ はアミノ基のドナー性を含窒素芳香環に置き換えることによっておさえ、吸収端を短波長シフトさせることに成功している。

すなわち, 10 では MNA のアミノ基を含む芳香環の形成によってN原子のドナー性を低下させ, $\lambda_{\max}$ を短波長シフトさせるとともに, 分子の π 系を拡張することによって β 値の低下を防ぐか, もしくは増大させるという方法論をとっている。置換アルキル基(メチルまたはエチル基)の効果を無視した場合の PPP MO 法による計算 β 値, $\lambda_{\max}$, 吸収端(cutoff 波長), SHG 活性等を表-3 に示す。

表-3 の結果から, 吸収端が長波長側に行くに従って, B/G の値が小さくなることがわかる。すなわち, 840 nm の SHG である 420 nm のレーザが自身によって吸収されるためB値が相対的に低下していることがわかる。この結果から, 吸収端を短波長側にシフトさせることの重要性がわかることになる。

一方, 4-ニトロ-4'-アミノジフェニルスルフィド 11¹⁵⁾

や 2,4-ジニトロ-3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシビフェニル 12¹⁶⁾ なども SHG 活性化化合物として知られている。これらの系では分子は平面性をとっておらず, S-フェニルニトロベンゼンやジニトロベンゼンが SHG 活性に寄与している。そして, もう一方の環はもっぱら分子のパッキングに有効に寄与していることがX線解析の結果から判明している。

3.2 スチリル系化合物

スチリル誘導体はベンゼン環にエチレンを結合させて π 系をさらに拡大したものである。ドナーとアクセプターを両端に結合することによって大きな β 値を得ることが可能となる。シアノスチリル誘導体 13 は結晶性にすぐれることが知られており¹⁷⁾, 芳香族アルデヒドと活性メチレン化合物の塩基触媒下での縮合反応によって容易に合成することができる。また, 同系列の化合物として

Table 4. SHG efficiency and some properties of cyanostyryls and chalcone derivatives^{4,19)}

		R	X	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\beta^a)$	SHG ^{b)}
13	a	4-NMe ₂	CN	428	88	1
	b	4-NEt ₂	CO ₂ Me	427	38	9
	c	4-NEt ₂	CO ₂ Et	426	38	16
	d	4-NMe ₂	2'-Br-Ph	—	—	6
	e	2-OMe	CN	—	—	A
	f	4-OMe	CN	347	24	N
		R	X	$\lambda_{\max}$ (nm)	cutoff	SHG ^{b)}
14		MeO	H	341	410	5.5
		MeS	H	350	410	5.5
		Br	H	314	380	7.1
		MeS	3'-Cl	360	420	35

a) Same as Table 3.

b) SHG efficiency by 1,064 nm against that of urea : A; active, N; not detectable.

はカルコン誘導体 14 が系統的に検討されている¹⁸⁾。それらの結果を表-4 に示す。

スチリル誘導体 13 ではジアルキルアミノ基のドナー性が強すぎるので $\lambda_{\max}$ が 400 nm を越える。ジシアノ体 13a の β 値は 88 と大きく SHG 活性を示す。ただ 13a は蛍光性で SHG 領域 (532 nm) に蛍光を発するので不適当だが、尿素にほぼ等しい強さの SHG を発生する。その空間群は P2₁ で c 軸方向の双極子を互いに相殺し、b 軸方向の双極子が SHG に寄与していることが判っている²⁰⁾ (図-1)。一方のシアノ基をエステルに置換すると β 値は 38 と小さくなるが $\lambda_{\max}$ は余り変化しない。ただ SHG には有効で、13b と 13c はそれぞれ 9 と 16 倍の活性を示した。したがってシアノエステルをアクセプターとした場合、シアノ基が β 値に寄与し、エステル基が分子のパッキングに有効に作用するものと考えられる。X が臭素置換フェニル基の場合にも尿素比 6 倍の SHG 活性を示すことが知られているので、X でパッキングを調節することが有効であると考えられる。ドナーをメトキシ基にすると $\lambda_{\max}$ は短波長側にシフトするが β 値も小さくなる。13e は SHG 活性だが、パラ体の 13f は不活性となり、ここでもパッキングの重要性が認められた。

一方、カルコン誘導体 14 ではスチリル骨格にアクセプターとしてのカルボニル基が連結していることになる。比較的弱いドナー、たとえばアルコキシ基やアルキルチオ基やハロゲンが結合しているので、 $\lambda_{\max}$ が 350 nm 付近で吸収端も 400 nm 以下となっている。一部誘導体については大変大きな結晶ができ、各種の安定性に

Fig. 1. P2₁ Molecular packing of 13a from the view of c-axis

もすぐれることが中山らによって報告¹⁹⁾ されているので有望な発色系であるといえる。

3.3 複素環化合物

非ベンゼン系芳香環をドナーに用い、アクセプターとしてシアノビニル基やニトロ基、ホルミル基などを用いた化合物も数多く提案されている。化合物 15²⁰⁾ は導電性化合物のドナーとして有名な TTF の片割れ構造にシアノビニル基をアクセプターとして用いた分子内 CT 発色系化合物で、環は 7 π 電子系をとるが実質的にはシアノビニル基への π 電子の移動を伴って 6 π 系となって安定化することになる (Scheme 3)。

		$\lambda_{\max}$	cutoff	SHG ^{b)}
15	a	X, Y=H	368	410	N
	b	X=H, Y=Me	369	415	10
	c	X, Y=Me	378	420	24

Scheme 3²⁰⁾

PPP MO 法による計算 β 値は 15×10^{-30} esu で, DC-SHG 法による実測値は約 13×10^{-30} esu となる。この系でも PPP MO 法による β の予測が正しいことが証明されている。SHG 活性は結晶のパッキングに大きく影響され, 15 a は不活性だが 15 b と 15 c は活性で, 特に 15 c は MNA 並の活性を示す。ところが 15 c は再結晶溶媒によって多晶を示す。すなわち, メタノールから再結晶によって得た結晶は, SHG 活性に最も有効な P1 空間群に属するが, アセトンからの結晶は P $\bar{1}$ となって不活性となる。このように有機結晶の場合にはエネルギー的に準安定な構造をとって多晶を示す場合も比較的よく知られているので, 材料の探索に困難な場合がある。類似の構造をもつ化合物 16 や 17 も知られている。これらの場合には環に芳香族性がないので SHG 活性はいずれも尿素比 2 で低い¹⁾。

一方, 複素芳香族アルデヒドは分子に対称性が無く比較的弱い分子内 CT 発色系をとるので興味深い。また, それらのオキシムも分子間水素結合の可能性をもつので興味深い発色系である。結果を表-5 に示す¹⁷⁾。

表-5 の結果からオキシムではアルデヒドに比べ $\lambda_{\max}$ の短波長シフトが認められ, より弱いアクセプターとし

て作用していることがわかる。これらの系では SHG 活性は小さいが, それだけ $\lambda_{\max}$ も短波長側にあるので吸収端の問題がないことになる。

複素芳香族化合物のシアノビニル誘導体では, 共役系の拡大とより強いアクセプターの導入により $\lambda_{\max}$ はかなり長波長側にシフトする。そして, より強い分子内 CT 発色系をとるので SHG 活性も強くなる。結果を表-6 に示す¹⁷⁾。

チオフェンやピロール誘導体 21 ではいずれにも SHG 活性は認められなかった。結果的に分子のパッキングが双極子モーメントを相殺しており, ドナー部分とアクセプター部分の大きさがパッキングに影響を及ぼすのではないかと考えられている。すなわち, これらの場合にはドナー部分が小さすぎるのではないかと思われる。

インドール誘導体 22 についてもメチルエステル 22 a は不活性だが, エチルエステル 22 b は MNA 並の強い活性を示すことがわかった。また, 22 b は SHG に最も効果的な P1 空間群を示すことがわかった²¹⁾ (図-2)。X線解析の結果から 22 b はインドールのアミノ基の水素とエトキシカルボニル基のカルボニル酸素との間で分子間水素結合をしており, この分子間力が分子のパッキングに大きく寄与して P1 空間群を形成することがわかった。

カルバゾール誘導体 23 では π 系の拡大によって $\lambda_{\max}$ はさらに長波長側にシフトする。N-メチルカルバゾール誘導体 23 a は活性で β 値は 82 と大きい。ところが Y がエステルでは β 値が 50 と減少し不活性となる。N-エチル誘導体では $\lambda_{\max}$ が 400 nm 以下で, Y がメチルエステルでもエチルエステルでも活性を示すことがわかった。このように SHG はわずかな置換基効果によって大

Table 5. SHG efficiency and some properties of formyl- and hydroxyimino-heteroaromatics¹⁷⁾

	X	Y	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\beta^a)$	SHG ^{b)}
18	NH	NOH	275	—	A
	NMe	NOH	283	—	A
	S	NOH	267	—	A
19		O	296	1.6	1.5
		NOH	265	—	A
20		O	329	13	5.5
		NOH	283	—	A

a, b) Same as Table 4.

Table 6. SHG efficiency and some properties of cyanovinyl-heteroaromatics¹⁷⁾

	R		X	Y	$\lambda_{\max}$	$\beta^a)$	SHG ^{b)}
$R-CH=C \begin{smallmatrix} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{Y} \end{smallmatrix}$		a	S	CN	347	26	N
		b	S	CO ₂ Et	343	21	N
		c	NH	CO ₂ Et	363	9	N
	a		CO ₂ Me	382	13	N
		b		CO ₂ Et	383	13	25
	a	Me	CN	407	82	A
		b	Me	CO ₂ Me	398	50	N
		c	Et	CO ₂ Me	398	50	A
		d	Et	CO ₂ Et	398	50	A

a, b) Same as Table 4.

Fig. 2. P1 Molecular packing of 22b from the view of c-axis

きく影響され、その活性はひとえに分子のバックングによって決定されることがわかる。SHG 材料としてこれらの化合物を見た場合には $\lambda_{\max}$ の短波長化が必要となる。

4. THG 材 料

第三高調波発振 (THG, Third Harmonic Generation) を示す有機材料は将来の光メモリ、光コンピュータや超高速光シャッターへの応用などが考えられているが、基礎的な研究の領域を出ておらず、具体的な材料、とくに色素関連材料の提案はまだ少ない。ただ、3次の分子分極率 γ が2次の分子分極率 β に比べて複雑なパラメータによって誘導されるので MO 計算による具体的な分子設計指針はまだ多くは報告されていない⁵⁾。また、THG の場合には結晶または材料に対称中心があっても良く、光電場下で π 電子の移動が大きい (分極が大

きい) 系であれば有効とされているので、分子設計は SHG 材料の場合に比べて容易になるかもしれない。すなわち、 π 系分子ではすべてが THG 活性を示し、その強弱が問題となるとさえいわれている。また、クラスターや分子間化合物も有効とされている。ただ、3倍波 (波長が 1/3 になる) を出す関係から THG による材料の劣化が問題となると考えられるので、やはり材料の $\lambda_{\max}$ と THG 波長の関係を十分考慮する必要がある。たとえば、2,050 nm のレーザー光を光源とする場合には 680 nm 付近に吸収をもつことは好ましくない。したがって、SHG の場合と同様、材料の吸収端がやはり問題となる。有機の THG 材料としてはポリジアセチレンや導電性高分子のような π 系高分子材料について多くの研究がなされているが、最近 24 のようなモノアゾ色素やスチルベン、ベンジリデンアニリンなどが THG 材料として提案されている²³⁾。24 は分子内 CT 型発色系をとるので、電荷の移動が大きいと考えられる。24 の結晶の THG は R によって大きく影響されるので結晶のバックングが THG 活性に大きく寄与するとされている。一方、化合物 25 は 24 と良く似た構造をもつが、THG を示すと同時に 700~900 nm の広い波長領域で蛍光を出すという²⁴⁾。すなわち YAG レーザ (1,064 nm) を 25 に当てると THG (355 nm) を示し、その光を吸収して蛍光を出すことになる。先の 13a が SHG 発光と同時に蛍光を示したのと同じ現象といえる。25 は光電変換をも示すことから新しい有機光学材料として興味もたれている。

THG 材料の開発に関していえば、 γ の誘導式から必ずしも分子内 CT 型発色系をとる必要はなく、対称型ポリエンやシアニン系色素、ジフェニルメタン系色素やポリアゾ系色素なども THG 用ファインケミカルズとして

有望であると考えられる。色素材料についての今後の検討がまたれる。

24 R: OH, OCOCH₃, etc.

25

以上, 有機非線形光学材料に関連するファインケミカルズについて, とくに色材とのかかわりに重点をおいてまとめた。光応用物理を中心とした分野で理論の発展と材料の評価が精力的に行われているので, 有機材料を提供する色素化学の分野においてもその対応が急務であり, 新しい色材関連分野の研究が必要であると考えられる。この小文が色材の新しい分野の展開に少しでも寄与することができれば幸いである。

文 献

- 1) Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1, 2, Eds, D. S. Chemla, J. Zyss, Academic Press, Inc., London, 1987
- 2) 有機非線形光学材料, シーエムシー, 1985
- 3) J. L. Oudar: *J. Chem. Phys.*, **67**, 446 (1977)
- 4) 松岡 賢ら: 有機非線形光学材料ミクロシンポジウム予稿集, p.25 (1988)
- 5) 山口 兆: 量子エレクトロニクス研究会, 有機非線形光学シンポジウム予稿集, 富士, 吉田 (1989)
- 6) MNA, G. F. Lipscomb, et al.: *J. Chem. Phys.*, **75**, 1509 (1981)
- 7) PAN, 中津和三ら: 日化 55 秋季年会予稿集, 4 C08 (1987)
- 8) NPP, R. J. Twieg, et al.: *J. Chem. Phys.*, **85**, 3537 (1986)
- 9) DAN, R. J. Twieg, et al.: *ACS Symp. Ser.*, **233**, 57 (1983)
- 10) 山口 兆ら: 化学, **42**, 757 (1987)
- 11) 宮田清蔵: 文献 5 (1989)
- 12) 斎藤充喜: 第4回オプティックスとエレクトロニクス有機材料に関するシンポジウム予稿集, p.26 (1987)
- 13) 中西八郎: 文献 5 (1989)
- 14) 岡崎正樹ら: 文献 4, p.52 (1988)
- 15) H. A-Halim, et al.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 5654 (1986)
- 16) K. Takagi, et al.: *Chem. Lett.*, 1989, 173
- 17) M. Matsuoka, et al.: Proceeding of Symposium on Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors (1988), Tokyo, 松岡 賢, 文献 5 (1989)
- 18) 宮田清蔵ら: 文献 12, p.15 (1987) など
- 19) 中山雅陽: 文献 5 (1989)
- 20) 野上 隆ら: 文献 5 (1989)
- 21) 中津和三ら: 日化 58 春季年会予稿集 II, 1822 (1989)
- 22) 中津和三ら: 日本写真学会 63 年次大会予稿集 (1988)
- 23) S. Matsumoto, et al.: 文献 17 (1988) Tokyo
- 24) 仲矢忠雄ら: 化学, No. 2 (1989)