

1. はじめに

1.1 光エレクトロニクス

エレクトロニクスはより高集積化、高速化をめざしてめざましい速さで発展し産業の中に深く根をおろしている。一方半導体レーザーと光ファイバーの開発により光通信、光ディスク等が実用化され光エレクトロニクス時代も本格化してきた。将来的には電気信号を介さないオールオプトデバイスを使用するフォトンクス時代の到来が期待されている。

光を使用するメリットとしては大容量高速処理が可能なこと、耐雑音性が良好なことがあげられる。前者は画像処理のような並列処理による高速化、高周波数による高密度高速化、短パルス化による高密度化により可能となり、後者は電磁波ノイズとの帯域の違いによるものであり、ソリトン波による信号の長距離伝送性の向上も雑音耐性向上の一種といえる。光入力に対する物質の非線形応答は光信号処理に利用することができるため光エレクトロニクス、フォトンクスを支える材料として非線形光学（以下NLOと略す）材料が期待されている。

1.2 NLO効果

光が物質に照射されると光の電場 E により電気分極 P が誘起される。 P は式(1)の様に E のべき乗で展開される。

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \cdots) \quad (1)$$

ε_0 ; 真空の誘電率

$\chi^{(n)}$; n 次の電気感受率, $n + 1$ 階のテンソル

なお本文中に出てくるNLO定数 d はやはりテンソル量で $\chi^{(2)} = 2d$ の関係にある。また式(1)はSI単位系で記述してあるが本文中で $\chi^{(3)}$ だけはesu(cgs)単位系で示した。現在まで発表されてきた論文で $\chi^{(3)}$ はほとんどesu単位系で記述されているので比較しやすいようにesu単位系とした。

通常 $\chi^{(1)}$ に比べて $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ は小さいので無視できるが、強い電場強度を有する光（例えばレーザー光）が入射するともはや $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ は無視できなくなり非線形分極が生ずる。従ってNLO現象はレーザーの存在抜きには語れず、レーザーの発明と時を同じくして発展してきた分野である。光は振動電場を有するので分極も振動し、ここから生じる光波により各種光学効果が発現する。第1項は P が E に比例する線形分極でこれより光の屈折が導かれる。第2項以降の非線形分極による光学効果がいわゆるNLO効果で、光第2高調波発生（以下SHGと略す）、光第3高調波発生（THG）等が導かれる。式(1)は物質の分極を表しているが、分子レベルでも E に対して局所電場 $F = \zeta E$ とすると分子の誘起分極 P が以下のように書き表される。

$$P = \varepsilon_0 (\alpha F + \beta FF + \gamma FFF + \cdots) \quad (2)$$

α ; 線形分子分極率

β ; 2次の分子超分極率

γ ; 3次の分子超分極率

α, β, γ いずれもテンソル量である。

Table 1に各種非線形光学効果をまとめた。

キーワード

オプトロエレクトロニクス, 非線形光学, 有機材料, π 電子, 構造制御, 分子設計, 非線形電気感受率, SHG

Table 1 NLO effects and the applications.

Susceptibility	Optical effects	Applications
$\chi^{(1)}$	Refractive index ($\omega \rightarrow \omega$)	Optical fiber
$\chi^{(2)}$	SHG ($\omega + \omega \rightarrow 2\omega$)	Frequency conversion
	Parametric amplification ($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$)	Wavelength tunable laser
	Pockels effect ($\omega + 0 \rightarrow \omega$)	Optical switch
$\chi^{(3)}$	THG ($\omega + \omega + \omega \rightarrow 3\omega$)	Frequency conversion
	dc-SHG ($\omega + \omega + 0 \rightarrow 2\omega$)	Measurement of β
	Kerr effect ($\omega + 0 + 0 \rightarrow \omega$)	Optical switch
	Optical Kerr effect ($\omega + \omega - \omega \rightarrow \omega$)	Optical switch (all opt.)
	Photorefractive effect ($\omega + \omega - \omega \rightarrow \omega$)	Optical switch (all opt.)
	Degenerate four-wave mixing ($\omega + \omega - \omega \rightarrow \omega$)	$\chi^{(3)}$, measurement of response time

SHG, THGはいわゆる高調波発生で周波数 ω の強い光を材料に入射した時 2ω あるいは 3ω の光に一部変換される現象で、特にSHG現象は波長変換素子（レーザ光の短波長化）に応用が考えられ光ディスクのピックアップ素子をターゲットの一つとして広く研究されている分野である。パラメトリック増幅は結晶に周波数 ω_3 の励起光を入射した時に $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ の関係を満たすように ω_1 , ω_2 の光が発生する現象で、結晶への入射角を変化させることにより ω_1 , ω_2 を変化させる事ができるので固体波長可変レーザ（レーザ光の長波長化）への応用が期待され古くから研究されてきた。

ポッケルス効果、カー効果はいわゆる電気光学効果で物質に電場を加えた時に屈折率が変化する現象で電場の強さに比例する現象をポッケルス効果、電場の2乗に比例する現象をカー効果と呼ぶ。表中周波数成分がゼロであるのは直流電場を印加する事を示す。この現象を利用して電気で光の進行方向を変えたり、光を断続させる光スイッチへの応用が考えられる。将来の光回路集積化をにらんだ薄膜導波路化デバイスを中心に応用研究が盛んである。

光カー効果、光誘起屈折率変化は光を材料に入射する事により屈折率が変化する現象で、特に光誘起屈折率変化はポッケルス効果を介したNLO現象である。この現象を利用して光で光を制御するオールオプトデバイスへの展開が期待されている。

光カー効果を利用したパルス圧縮（短パルス化）への応用も検討されている。さらにこれら屈折率変化を起こすNLO素子とそれを検知してフィードバックする機構とを組み合わせる光双安定性素子の研究も行われている。光双安定性とは入力入射光に対して2つの出力光の状態が存在する現象で、これを利用した光演算素子、光記憶素子の開発が期待されている。

1.3 有機NLO材料

はじめてSHGが観測¹⁾されてから約30年が経過しようとしているが、時を同じくして無機材料の開発が始まった。利用し易い品質に優れた単結晶が得やすかったため、主に波長変換素子を目的に開発が進められた。ニオブ酸リチウム（LN）、リン酸二水素カリウム（KDP）が代表的無機結晶で標準的結晶として物性等が有機材料と比較される。KDPは高出力レーザの波長変換素子として、LNも光スイッチ等で実用化あるいはその一步手前の状態にある。

一方有機材料も1982年のACSシンポジウム²⁾を契機として日本でも研究が活発化してきた。有機NLO材料が注目されるようになったのは無機材料に比べて大きな非線形電気感受率を有しているからである。例えばSHGの d 定数でLNの $d_{31} = 6 \text{ pm/V}$ ³⁾に対して代表的な有機結晶2-メチル-4-ニトロアニリン（MNA）は $d_{11} = 250 \text{ pm/V}$ と約40倍の値をもつ⁴⁾。また波長変換の変換効率の指標

である性能定数（近似的には $\propto d^2/n^3$, n は屈折率）では実に2000倍もの値が示された⁴⁾。

有機材料のNLO定数が大きいのは分子内の π 電子の非線形分極によるものと言われている⁵⁾。なぜなら π 電子の様にゆるやかに束縛されている電子ほど光電場により大きな変位を受け大きな分極を生じやすいからである。無機材料では束縛電子を非線形源としているため大きな変位は受け難い。半導体でもホールや伝導電子が非線形源として働くので分極を受けやすくNLO定数は大きくなる。3次の有機非線形材料では π 電子共役鎖が長くなるにつれて γ が桁違いに大きくなる事が示され⁶⁾理論計算とも一致している⁷⁾。

有機材料が注目される第2の理由は非線形応答の高速性にある。高速性は上述非線形分極の π 電子に由来する電子分極により説明される。電子分極は分子の緩和現象の中で最も速い現象で緩和時間で 10^{-14} 秒 (10fs) オーダーである⁸⁾。ポリジアセチレン誘導体では30fsという超高速緩和時間が観測されている⁹⁾。無機結晶ではこれほど速い応答時間は期待できずLNでせいぜい1ns程度である。

以上応用面での光素子の集積化, 高速化の点で有機材料は大きな可能性を有し, 期待されている。

2. 材料評価

2.1 位相整合

光電場によりどの様に非線形分極が生じるかの物理的原因については電子の変動ポテンシャル場での振る舞いから説明されている¹⁰⁾。式(1)の非線形分極によって新たに生じる光電場はマックスウェルの方程式を解く事により求められる。SHGの場合を例にして導き出された重要な結果を述べる。式(3)はSHG光パワーと入射基本波パワーの比いわゆる変換効率を表したものである。

$$\frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = \frac{2\mu_0^{3/2}\epsilon_0^{1/2}\omega^2 d_{\text{eff}}^2 L^2}{An_{2\omega}n_{\omega}} P_{\omega} \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2} \quad (3)$$

$P_{2\omega}$; SHG光のパワー

P_{ω} ; 入射基本波のパワー

μ_0 ; 真空中の透磁率

ϵ_0 ; 真空中の誘電率

ω ; 入射基本波の周波数

A ; ビーム断面積

d_{eff} ; 実効的なNLO定数

$n_{2\omega}$; SHG光に対する屈折率

n_{ω} ; 入射基本波に対する屈折率

L ; 光が進んだ距離, 媒質長

Δk ; $k_{2\omega} - k_{\omega}$

$k_{2\omega}$; SHG光の波数

k_{ω} ; 入射基本波の波数

この式から導かれる重要な結果は $\Delta k = 0$, すなわち媒質を進む間基本波とSHG光の位相が同じ時, L の長さが長くなるに従い $P_{2\omega}$ が増加し $\Delta k \neq 0$ の時は基本波とSHG光の位相のずれによる干渉によって, $P_{2\omega}$ が L に従って振動するという事である。Fig. 1にその様子を示した。この干渉パターンで $\Delta k L = \pi/2$ の時 $P_{2\omega}$ は最大となりこのときの長さがコヒーレント長 l_c と呼ばれる。波長変換素子の効率の面から $\Delta k = 0$ の条件を満たさなければならずこの条件を位相整合条件と呼ぶ。位相整合条件を満足するために $\Delta k = 0$ の条件を $n_{2\omega} = n_{\omega}$ と書き換えて結晶の複屈折性を利用してこの条件を満たすような方向から光を入射すればよい。負の一軸性結晶の場合を例にとり位相整合方向が決められる様子をFig. 2に示した。実線で示したように $n_{2\omega}^e = n_{\omega}^o$ なる方向が存在し, 入射方向が一致すると位相整合される。

2.2 NLO定数評価法

粉末法, メーカーフリッジ法, dc-SHG法, 縮退四光波混合等NLO定数評価法が各種提案されているが紙面の都合で割愛した。

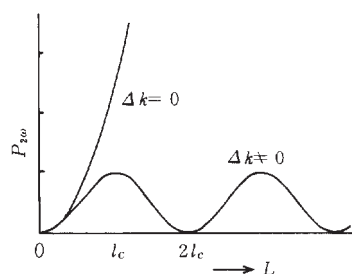


Fig. 1 Theoretical relationships between $P_{2\omega}$ and L .

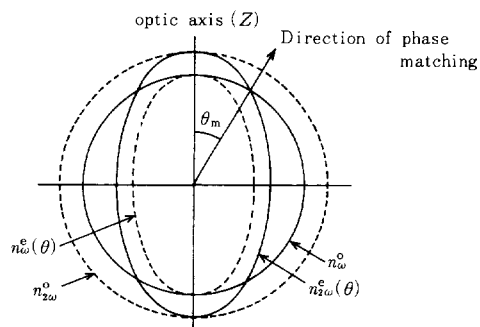


Fig. 2 Angle phase matching for positive uniaxial crystal.

n_{ω}^o : refractive index for ordinary ray of fundamental wave
 $n_{\omega}^e(\theta)$: refractive index for extraordinary ray of fundamental wave
 $n_{2\omega}^o$: refractive index for ordinary ray of SHG wave
 $n_{2\omega}^e(\theta)$: refractive index for extraordinary ray of SHG wave

3. 2次NLO材料

3.1 低分子材料

代表的な結晶とその d 定数ならびに吸収端をTable 2にまとめた。Fig. 3にはTable 2および以下に取り扱う化合物の構造式と粉末法によるSHG光強度の対尿素比を示した。

3.1.1 探索の方向

低分子材料の探索はSHGを利用した波長変換素子への応用を考えた有機結晶の研究が多く、素子化も含めて非常に多くの報告がでているのでSHG結晶を中心に探索の方向を概説する。

ポイントは分子レベルで β の大きな分子を結晶レベルでいかにSHGに都合よく配向させるかである。分子レベルでの探索の最初のポイントは前述した π 電子共役系の利用に加えてドナーないしはアクセプターの様な置換基の導入により分子内に非対称なポテンシャル場を形成する事である。置換基の導入によって β がどの様に变化するかはEIF (Equivalent Internal Field) モデルによりうまく説明されている¹³⁾。さらにドナーとアクセプター2つの置換基を同時に導入すると分子内電荷移動により単なる加算以上の効果が現れる事が

Table 2 Absorption edge and d coefficients of representative crystals.

abbreviation*	absorption edge (nm)	d coefficients (pm/V)
LN	400~4500	$d_{21}=d_{13}=5.4$, $d_{22}=2.8$
KDP	180~1500	$d_{36}=0.4$
KTP	350~4500	$d_{31}=2.7$, $d_{32}=2.1$, $d_{33}=5.7$
Urea	200~	$d_{11}=2.1$
MNA	480~	$d_{11}=250$, $d_{12}=38$
EMC	430~	$d_{eff}=6.5$ (TYPE II phase matching)
DIVA	410~	$d_{22}=10.9$
MAP	500~	$d_{21}=16.7$, $d_{22}=18.4$
MNBA	500~	$d_{11}=454$
NPP	—	$d_{21}=82.6$, $d_{22}=30.5$
POM	410~	$d_{14}=d_{25}=d_{36}=9.4$
DMNP	400~	$d_{32}=90$, $d_{33}=29$

* : Chemical structures are referred to Fig. 3.

ニトロ、アミノ基2置換ベンゼンで明らかにされた^{14, 15)}。共役系分子に電荷移動効果を大きくする様に置換基を導入する方向で多くの分子が検討されている。

更に定量的に把握する為には分子軌道法による計算が必要となる。各種分子軌道法による計算が精力的に行われている。HOMO (最高被占軌道) とLUMO (最低空軌道) の2準位だけを考慮にいったモデル¹⁷⁾から β は式(4)の様に表される。

$$\beta = \frac{\Delta\mu_{gef}^2 \Delta E_g^2}{\left\{ \Delta E_g^2 - (h\nu)^2 \right\} \left\{ \Delta E_g^2 - 4(h\nu)^2 \right\}} \quad (4)$$

ΔE_g ; 最低励起エネルギー

f ; 振動子強度

$\Delta\mu_{ge}$; 基底状態と励起状態の双極子モーメントの差

$h\nu$; 入射光エネルギー

式(4)から f と $\Delta\mu_{ge}$ を大きく、 ΔE_g を小さくすることが β を大きくする方向である事がわかる。

多くの化合物についての測定結果が成書¹⁶⁾にま

とめられている。

結晶ならびに $\chi^{(2)}$ の対称性とその対称操作から反転対称の結晶では $\chi^{(2)}$ はゼロとなってしまう。従っていくら β の大きい分子でも反転対称性をもった構造ではSHGは発現しない。従って結晶レベルでの構造制御が、反転対称を取らないような構造制御が非常に重要になる。 β と $\chi^{(2)}$ の結晶構造における関係について詳しい解析がなされ¹⁷⁾ 点群 1, 2, m, mm2 に属する結晶が位相整合可能な最大のNLO定数を示す事が明らかにされた。しかし現在のところ分子構造からその結晶構造を予測する事は不可能である。分子力場計算等も試み

られているが、まだまだ不十分で経験的に予想はできても結果は一種神頼みのなところが現状である。

一方 d 定数は方向性を持っており d 定数がいくら大きくてもその方向では位相整合が取れない場合がある。例えばMNAの $d_{11} = 250\text{pm/V}$ は有機物の中でも有数の値であるが、 d_{11} を使って位相整合は取れず、位相整合が取れる $d_{12} = 25\text{pm/V}$ と d_{11} のわずか十分の一でしかない。Levine⁴⁾ らは結晶を導波路する事によりこの d_{11} を利用する事ができる様になると指摘している。 d_{ij} は分子を全て同一の方向にならべた時最大になるので、この最大

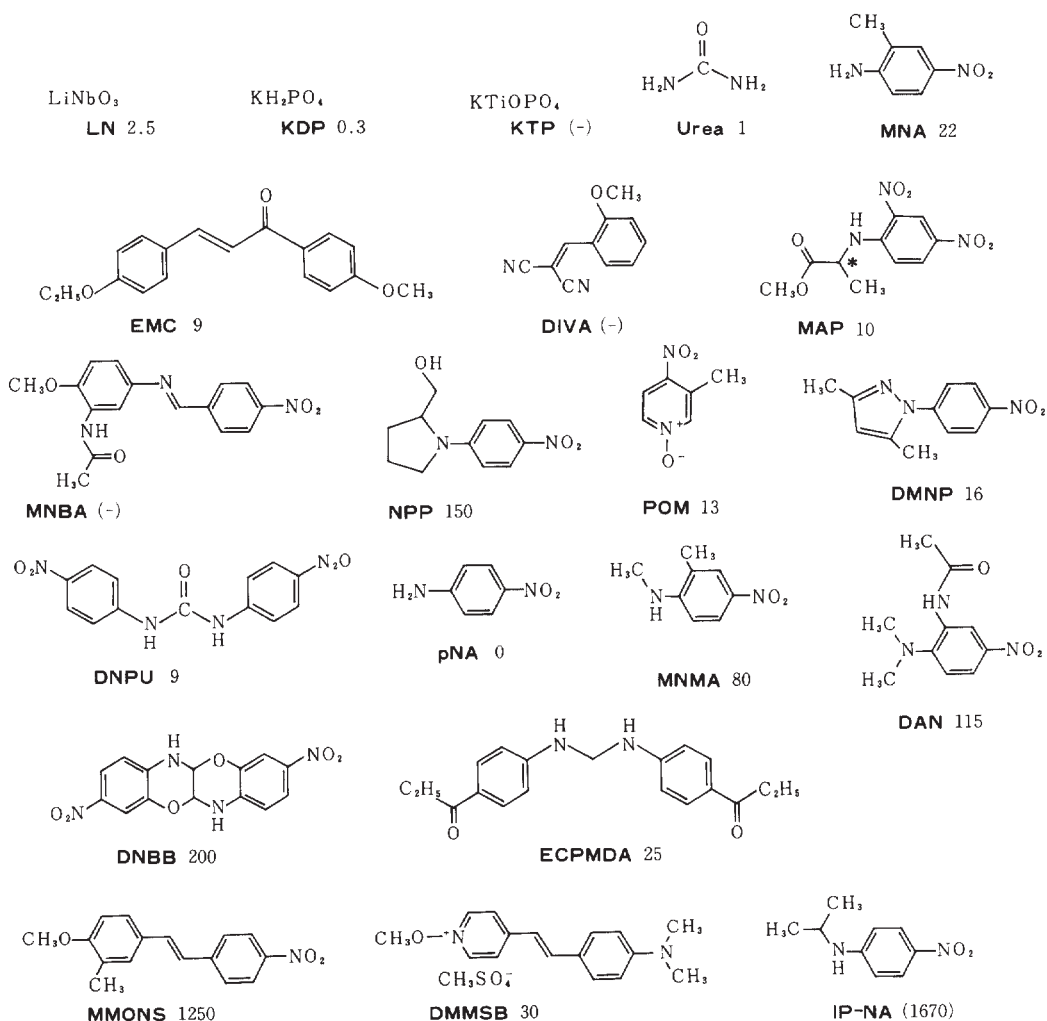


Fig. 3 Chemical structures and SHG powder efficiency of low molecular weight compounds for second NLO materials.

d_{ij} を活かす方向での研究も活発である。

3.1.2 各種材料

SHGの粉末法の標準試料として用いられることから判るように古くから研究の対象となった尿素はカルボニル基に起因する分極を有し、また水素結合により結晶の分子配向が規制されている為LN並の d 定数を持つ^{18, 19)}。また吸収端が200 nmと短波長にあるため有望な結晶であるが結晶が柔らかく加工性に欠ける。

この尿素誘導体もジ-(p-ニトロフェニル)尿素(DNPU)をはじめいくつか調べられている²⁰⁾。もっと高度に分極したカルコン誘導体の一連の化合物についてもSHG効果が調べられ、その内結晶性に優れる4-エトキシ-4'-メトキシカルコン(EMC)が波長変換用結晶として優れている事が報告されている²¹⁾。

置換基の導入のしやすさも加え、3.1.1 で述べたようにp-ニトロアニリン(pNA)誘導体は典型的SHG材料で最も多く研究されてきた。pNAは大きな β を持つが結晶構造が反転中心を持つためSHG活性はゼロである。このpNAの2位にメチル基を導入すると立体的効果から反転中心を有しない構造となり大きな d 定数が得られた。これが既に幾度か述べたMNAである。この様に置換基の導入による立体的効果により結晶構造を変えることが一つの探索の方向である。

MNAと同様pNAの2位の位置に置換基を導入した、N-メチル-2-メチル-4-ニトロアニリン(MNNA)、N, N-ジメチルアミノ-2-アセチルアミノ-4-ニトロアニリン(DAN)では粉末法による測定で対尿素比80, 115とそれぞれ大きな値が報告されている²²⁾。結晶構造の変化は単に立体的効果ばかりでなく、MNMAではニトロ基とメチルアミノ基との水素結合が、DANの場合ではアミド基に起因する隣接分子間の水素結合が大きな役割を果たしている。

水素結合の結合エネルギーは双極子-双極子相互作用による分子間力と同等ないしはそれ以上でかつ方向性を有している。水素結合を利用することにより反転中心構造に打ち勝ち、構造を制御する試みも非常に有用な方法といえる。

最近Etterらは反転中心を持たない結晶構造の

制御という点から一連の化合物について水素結合と結晶構造を報告している²³⁾。またジカルボン酸の水素結合を利用した分子結晶による配向制御の試みも報告されており²⁴⁾興味深い。

立体的にくの字あるいは $\wedge$ 型といわれる屈曲構造を示す分子をスタッキングさせ配向を揃える試みもなされている。3, 9-ジニトロ-5a, 6, 11a, 12-テトラヒドロ-[1, 4]ベンゾオキサジノ[3, 2-b][1, 4]ベンゾオキサジン(DNBB)では対尿素比200のSHG活性が報告され²⁵⁾、 $\wedge$ 型としてN, N-ビス-(エトキシカルボニルフェニル)メタジアミン(ECPMDA)で $d_{33} = 4.8\text{pm/V}$ が報告されている²⁶⁾。

β が大きい事を利用するため、ベンゼン誘導体よりも π 電子共役系の更にひろがったスチリル誘導体、スチルベン誘導体についても多くの化合物が検討されている。スチリル誘導体のうち d 定数まで求められた代表的な化合物として2-(2, 2-ジシアノビニル)アニソール(DIVA)²⁷⁾があげられる。共役系の広がりの割には吸収端が短波長化しており波長変換素子の材料として期待されている。スチルベン誘導体としては3-メチル-4-メトキシ-4'-ニトロスチルベン(MMONS)が対尿素比1250倍のSHG活性を報告されており²⁸⁾その大きな活性から興味が持たれている。また同じく共役系のひろがった例として、4'-ニトロベンジリデン-3-アセトアミノ-4-メトキシアニリン(MNBA)がMNAの約2倍の $d_{11} = 454\text{pm/V}$ を有している事が示され²⁹⁾注目されている。

反転中心構造を避けるためのもう一つの方法とし不斉炭素を導入する試みも行われている。メチル-(2,4-ジニトロフェニル)-アミノプロパノエート(MAP)はその代表的な化合物である³⁰⁾。またN-(4-ニトロフェノール)-(L)-プロリノール(NPP)³¹⁾もMAPと同じ光学活性基を有するが同時にヒドロキシル基とニトロ基の間の水素結合により有効な配向をしている。NPPは $d_{12} = 82.6\text{pm/V}$ と位相整合可能な方向では最高位の定数を有していること、光学軸と分子の双極子の方向のなす角度が理論的解析から最適な方向からほんのわずかしがずれていないことからよく引用される材料である。

式(4)から明らかなように $\Delta\mu_{ge}$ が大きければ β は

式(4)から明らかなように $\Delta\mu_{ge}$ が大きければ β は大きくなる。基底状態の永久双極子モーメントを小さくして成功した例が2-メチル-N-オキサジリジン(POM)である³²⁾。また永久双極子モーメントが小さいので反転中心構造を避けるのに要するエネルギーも少なくすむ。

配向制御の方法として分子塩を作る方法が試みられている。トランス-4'-ジメチルアミノ-N-メチル-4-スチルバゾリウム塩で各種アニオンについて検討されメチル硫酸(DMMSB)との塩で対尿素比30のSHG活性が得られている³³⁾。対アニオンとの間の相互作用ポテンシャルエネルギーによりその結晶構造が決定される。

SHG不活性なpNAをN-イソプロピル-p-ニトロアニリン(IP-NA)と共にエーテル溶液から結晶化させ単独では実現できない対尿素比1670倍の大きなSHG活性を示す例も報告されている³⁴⁾。結晶構造等の解明が望まれる。

波長変換素子への応用では吸収端が短波長化している必要があることは既に述べた。従って既出の材料でいくら d 定数が大きくても使えない材料がいくつかある。一般に d 定数が大きくなれば吸収端は長波長する関係にあるが、 d 定数を一定にしたまま吸収端の位置を短波長化することが望まれる。その成功例として複素環の利用がある。ピリジン環、ピリミジン環を利用することにより、30~60nm短波長化できることが示された³⁵⁾。最近では各種ピラゾール環を利用した短波長化にも成功している³⁶⁾。このうち3,5-ジメチル-1-(4-ニトロフェニル)ピラゾール(DMNP)を材料としてファイバー型の素子で40mW入射時に0.94%の変換効率を得られるところまでできている³⁷⁾。

液晶分子はその異方性を利用した配向制御という点で期待されるが、液晶自身のSHG活性は有機結晶と比べて低いためそれほど注目されていない。分子配向の場として今後も検討されていくと思われる。液晶が最近注目されているのは相転移、配向転移等のやや遅い転移現象の結果引き起こされる大きな屈折率変化で、その応答速度は遅いものの変化率の大ききから面型の光変調素子としての応用が期待されている。

3.2 高分子材料

以下に解説する化合物の構造式をFig. 4 にまとめて示した。

3.2.1 探索の方向

高分子材料を2次のNLO材料として利用する場合、高分子の熱的安定性、機械的強度ならびに加工性に優れる、さらには薄膜化(フィルム化)可能といった一般的特性を利用の目的にしている場合が多い。すなわちNLO分子を高分子の場の中で活かそうとする研究が大部分である。

最近では高分子材料を利用したNLO材料の開発が活発化してきている。その応用先としては波長変換と言うよりむしろ光スイッチをターゲットにしている。光スイッチの場合現在の光通信の半導体レーザーの発振波長が1.3と1.55 μ mが主流であることを考えるとNLO分子の吸収はほとんど問

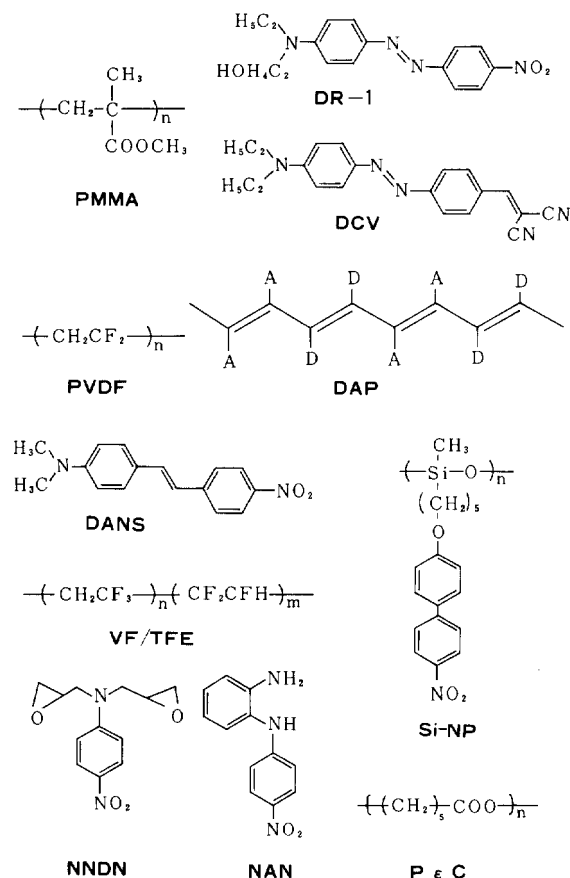


Fig. 4 Chemical structures of polymers and low molecular weight compounds for second NLO materials.

大きくなる。基底状態の永久双極子モーメントを小さくして成功した例が2-メチル-N-オキサイドピリジン (POM) である³²⁾。また永久双極子モーメントが小さいので反転中心構造を避けるのに要するエネルギーも少なくすむ。

配向制御の方法として分子塩を作る方法が試みられている。トランス-4'-ジメチルアミノ-N-メチル-4-スチルバゾリウム塩で各種アニオンについて検討されメチル硫酸 (DMMSB) との塩で対尿素比30のSHG活性が得られている³³⁾。対アニオンとの間の相互作用ポテンシャルエネルギーによりその結晶構造が決定される。

SHG不活性なpNAをN-イソプロピル-p-ニトロアニリン (IP-NA) と共にエーテル溶液から結晶化させ単独では実現できない対尿素比1670倍の大きなSHG活性を示す例も報告されている³⁴⁾。結晶構造等の解明が望まれる。

波長変換素子への応用では吸収端が短波長化している必要があることは既に述べた。従って既出の材料でいくら*d*定数が大きくても使えない材料がいくつかある。一般に*d*定数が大きくなれば吸収端は長波長する関係にあるが、*d*定数を一定にしたまま吸収端の位置を短波長化することが望まれる。その成功例として複素環の利用がある。ピリジン環、ピリミジン環を利用することにより、30~60nm短波長化できることが示された³⁵⁾。最近では各種ピラゾール環を利用しての短波長化にも成功している³⁶⁾。このうち3,5-ジメチル-1-(4-ニトロフェニル)ピラゾール (DMNP) を材料としてファイバー型の素子で40mW入射時に0.94%の変換効率を得られるところまでできている³⁷⁾。

液晶分子はその異方性を利用した配向制御という点で期待されるが、液晶自身のSHG活性は有機結晶と比べて低いためそれほど注目されていない。分子配向の場として今後も検討されていくと思われる。液晶が最近注目されているのは相転移、配向転移等のやや遅い転移現象の結果引き起こされる大きな屈折率変化で、その応答速度は遅いものの変化率の大きさから面型の光変調素子としての応用が期待されている。

3.2 高分子材料

以下に解説する化合物の構造式をFig. 4 にまと

めて示した。

3.2.1 探索の方向

高分子材料を2次のNLO材料として利用する場合、高分子の熱的安定性、機械的強度ならびに加工性に優れる、さらには薄膜化 (フィルム化) 可能といった一般的特性を利用の目的にしている場合が多い。すなわちNLO分子を高分子の場の中で活かそうとする研究が大部分である。

最近では高分子材料を利用したNLO材料の開発が活発化してきている。その応用先としては波長変換と言うよりむしろ光スイッチをターゲットにしている。光スイッチの場合現在の光通信の半導体レーザーの発振波長が1.3と1.55 μ mが主流であることを考えるとNLO分子の吸収はほとんど問題とならない。従って吸収が長波長まであり波長

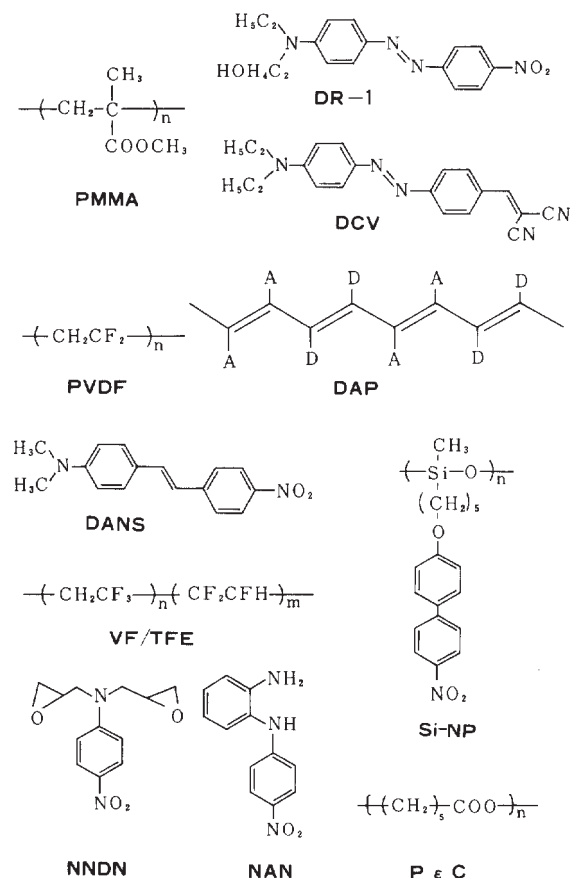


Fig. 4 Chemical structures of polymers and low molecular weight compounds for second NLO materials.

変換には向かない β が非常に大きな π 電子共役系のひろがった分子が利用される。材料の評価のところで触れたように、電気光学効果の評価はSHGの測定により代用も可能だが、 π 電子共役系がひろがった場合SHGが共鳴領域で起こっているか、非共鳴領域で起こっているかでその評価が変わるので注意が必要である。

高分子材料の利用は次の3つ方向に大別される。一つめはゲストホスト系で高分子の中にNLO分子を分散させた系、二つめは側鎖にNLO分子を導入した高分子を利用する系、三つめは主鎖それ自体がNLO効果を担う高分子の系である。

これら材料は一般的に等方的で2次のNLO効果は発現できず、NLO分子ないしはNLO効果を担う部分を揃える必要がある。ポーリングと呼ばれる操作で分子配向を揃えることが可能である。平行な板の電極間にポリマーフィルムを挟み込み、温度をガラス転移点以上にあげた状態で一定時間電圧を印加しNLO分子を配向させた後、電圧を印加した状態で冷却、配向を固定する^{3,8)}。コロナ放電を利用したポーリングの方が効率的で^{3,8)}最近ではこのコロナポーリングが主流となっている。 β は大きいが反転中心を持つためSHG不活性な有機結晶もポーリング処理を行うので使用することができる。ポーリング処理した後の問題点として時間とともに配向の緩和が起こり、結局NLO効果が減衰する現象が挙げられる。この配向緩和を防ぎ経時安定性を高めることが材料探索のポイントである。

3.2.2 各種材料

ホスト-ゲスト系の例として非晶質高分子ポリメチルメタクリレート (PMMA) をホストにしてアゾ色素 (DR-1) をゲストにした系を挙げる^{3,8)}。電気光学効果が測定されKDPの5倍の電気光学定数が得られている。ホスト分子としてはPMMA、ポリスチレン、ポリカーボネート等透明性に優れたポリマーが一般に使用される。ホスト-ゲスト系の問題点として緩和が起こりやすいこととホストとゲストの相溶性の問題からゲスト成分の量を多くできないこと等があげられる。

この欠点を改良すべく側鎖NLO導入高分子の検討が行われた。Singer^{3,9)}らはPMMAの中にジシア

ノビニルアゾ染料 (DCV) を分散した場合と、側鎖に導入した場合の経時変化の比較を行い、後者の緩和の程度が少ないことを示した。

高分子自体が極性を有する高分子としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) が知られている。ポーリングしたPVDFのSHG特性が測定されたが石英程度の d 定数しか得られなかった^{4,0)}。吉村らは共役高分子にドナーとアクセプターを導入 (DAP) することによりLNの100倍の電気光学定数が得られることを示した^{4,1)}。今後NLO定数の大きな主鎖型高分子の探索が望まれる。

液晶の自己配向機能を利用しようとして、液晶高分子を使用した系もいくつか提案されている。ネマチック液晶高分子をホストに β の大きな4-ジメチルアミノ-4'-ニトロスチルベン (DANS) をゲストに用いて電場配向させる試みがMeredith^{4,2)}らによりなされた。この系はホスト-ゲストの最初の系としても有名である。SHGが測定され $d_{36} = 1.3\text{pm/V}$ の値が得られている。側鎖型液晶高分子の例ではMMAあるいはシロキサン骨格にニトロビフェニル基を導入した系 (Si-NP) が合成されている^{4,3)}。

配向緩和を防ぐ目的で強誘電性高分子を利用した例がある^{4,4)}。ビニリデンフルオライド/トリフルオロエチレン 共重合体 (VF/TFE) をホストとしてゲスト分子とともにポーリングを行う。ホストポリマーの配向により内部電界が生じるが、内部電界がかなり安定性を示すのでゲスト分子も安定に配向すると考えられる。

配向緩和を防ぐ現在最も有効な方法は架橋構造の導入である。ポーリングを行いながら架橋させる方法が主流でN, N-(ジグリシジル)-4-ニトロアニリン (NNDN) とN-(2-アミノフェニル)-4-ニトロアニリン (NAN) を使用した系では $d_{33} = 50\text{pm/V}$ と大きな値が得られ42pm/Vまで一旦低下した後は80の雰囲気下でもそれ以上低下しないと報告されている^{4,5)}。

配向緩和を防ぐためにガラス転移点の高いポリマーを使用することが実用上は重要となってくるが、この配向緩和を物理的に解析する試みも行われている^{4,8)}。高分子鎖の緩和現象における緩和時間の温度依存性を表すWLFの式をモディファイし

で解析することにより，使用温度とガラス転移点が50 以上開いていれば実用上問題ないと報告されている。また緩和は高分子中の自由体積と密接な関係にあるので，熱処理いわゆるフィジカルエージングにより自由体積を減少させた時の挙動についても解析されている⁴⁷⁾。

最後にいままでに述べてきた例とは種類の違う高分子の利用方法について紹介する⁴⁸⁾。高分子中でNLO分子を結晶化させると，NLO分子だけで結晶化した時と結晶構造が変わりSHG活性が発現する例でpNAとポリ-ε-カプロラクトン (PεC) からなる複合体の系で粉末法により対尿素比120倍のSHG活性が得られている。この系では緩和によるSHGの減少が見られない。

4. 3次NLO材料

以下に解説する3次NLO材料の化学構造式をFig. 5, Fig. 6 に示した。

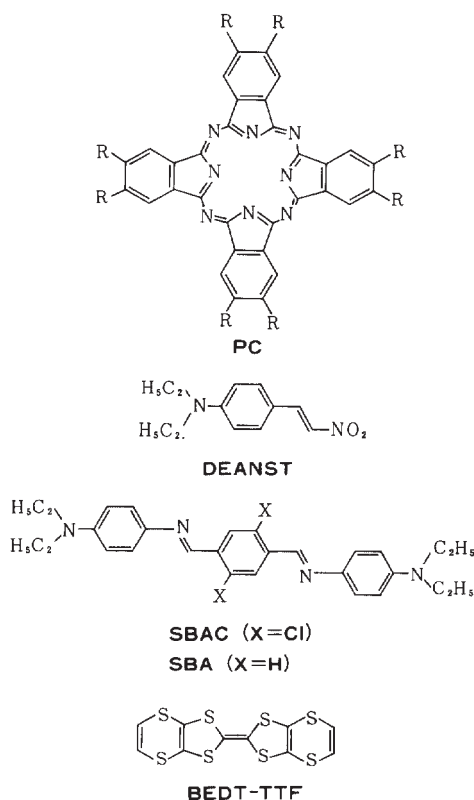


Fig. 5 Chemical structures of low molecular weight compounds for third NLO materials.

4.1 探索の方向

3次NLO材料の応用面は初めに述べた様に2次NLO材料に比べると遠い将来で展開されると考えられ具体的な素子のイメージもこれからと考えられる。その中で光通信へのNLO材料の利用は，電気光学効果を使った光スイッチの延長上に位置づけられ最も近未来的応用と考えられる。材料で

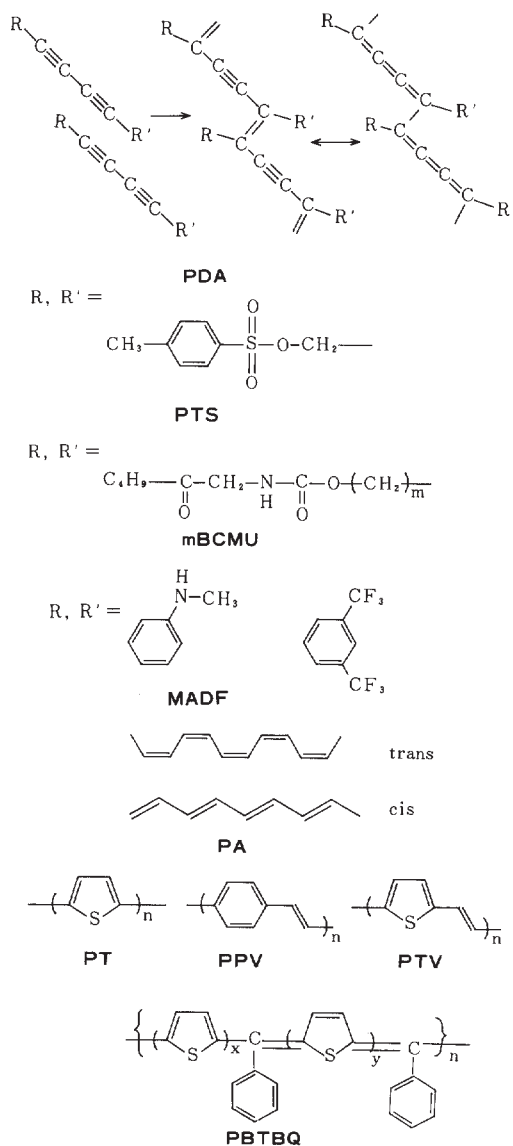


Fig. 6 Chemical structures of polymers for third NLO materials.

は $\chi^{(3)}$ の大きい材料を探すことが当面の課題である。

3次NLO材料を2次NLO材料と比較するとその探索の方向として若干の違いが挙げられる。一つは分子自体に必ずしも異方性が必要でないこと、また結晶構造においても異方性が必要でないことが挙げられる。しかし例えば共役系高分子で主鎖方向と主鎖に垂直な方向では $\chi^{(3)}$ の大きさが違うように非線形応答については当然異方性が存在するので常に考慮は必要となる。

もう一つは応答速度への要求がシビアなことである。この要求はオールオプトデバイスとしての光スイッチ、光双安定性素子への展開での高速性を前提としている。すなわち電子分極だけによる非線形応答が求められる。実際の系では電子分極だけでなく、熱的に分子が回転、振動する事による分極、共鳴吸収による分極等、各種応答時間の遅い成分が現れる可能性が大きい。応答時間の測定と同時にNLO効果の由来についても今後検討が必要となる。

液晶を利用した高速応答性を必要としない面型光変調素子への展開も見られるが3次有機NLO材料本来の特性を活かすという点で高速応答性は不可欠といえる。

また2次のNLO材料とも共通するが材料の透明性も要求され、以下の式で表される性能指数が材料の特性の目安となっている。

$$\chi^{(3)} / \alpha_0 \tau \quad (5)$$

α_0 ; 材料の吸収係数
 τ ; 応答時間

4.2 低分子材料

3次NLO材料は π 電子共役系の広がった材料が大きい $\chi^{(3)}$ を有すると予想されるのでその研究の主体は π 電子共役系の高分子が主体となっている。しかし低分子材料でも π 電子共役系の広がった材料もいくつかあり、大きな $\chi^{(3)}$ の値も幾つか報告されている。

共役系のひろがった分子としてはフタロシアニン(PC)が代表的である。バナジリイオンを中心に有するPCで $\chi^{(3)} = 3.5 \times 10^{-10} \text{esu}$ と共役高分子なみの値が報告されている⁴⁹⁾。色素系では β の大きな分子が当然 γ も大きいと考えられドナー、アクセプター系の β の大きな化合物について粉末法で

いくつか評価された⁵⁰⁾。さらに性能の優れた材料として4-(N, N-ジエチルアミノ)- β' -ニトロスチレン(DEANST)が報告された⁵¹⁾。DEANSTの分子長軸方向の $\chi^{(3)} = 7.4 \times 10^{-11} \text{esu}$ と評価された。

更に対称性のよいベンズアニリド誘導体(SBA, SBAC)の $\chi^{(3)}$ が測定され、共鳴領域で 10^{-10}esu 、非共鳴領域で $4 \times 10^{-11} \text{esu}$ が報告されている⁵¹⁾。

また有機金属として研究されてきた電荷移動錯体 α -[ビス(エチレンチオ)テトラフルバレン(BE DT-TTFと略す)]₂I₃でも $\chi^{(3)} = 5 \times 10^{-8} \text{esu}$ という大きな値が報告され⁵²⁾、(C₁₀H₂₁NH₃)₂PbI₄で $\chi^{(3)} = 10^{-10} \text{esu}$ ⁵³⁾、色素分子が直鎖上に会合したJ会合体では共鳴領域であるが $\chi^{(3)} = 6 \times 10^{-5} \text{esu}$ と見積もられる⁵⁴⁾等、低分子材料の探索も活発化してきている。

4.3 高分子材料

共役系のひろがった高分子材料は古くから着目されいくつかの高分子で $\chi^{(3)}$ の評価が行われてきた。

多くの誘導体で研究が展開されているのがポリジアセチレン(PDA)誘導体である。PDA誘導体はモノマー単結晶から固相重合が可能で高分子単結晶が得られるということで着目されている材料でもある。3次のNLO材料として注目される様になったのはp-トルエンスルホン酸誘導体を側鎖に導入したPDA(PTS)で $\chi^{(3)} = 8.5 \times 10^{-10} \text{esu}$ という大きな値が報告されてからである⁵⁵⁾。PTSはポリマーになると不溶不融で処理が困難となるので、溶媒への可溶化への展開を考えウレタン誘導体を側鎖に導入したPDA(mBCMU)が検討された⁵⁶⁾。更に共役性を増大させるため、側鎖に主鎖と共役可能なフェニル基を導入する試みもなされており、主鎖とのねじれ角が小さいMADFではPTSをしのぐ $\chi^{(3)}$ が得られている⁵⁷⁾。

共役系高分子といえはすぐに導電性高分子が思い浮かべられる。代表的な導電性高分子であるポリアセチレン(PA)でも $\chi^{(3)}$ が測定されており、trans-PAの主鎖方向で $\chi^{(3)} = 2.7 \times 10^{-8} \text{esu}$ が報告されている⁵⁸⁾。またtrans-PAはcis-PAに比べて20倍程度大きいことも報告されている⁵⁹⁾。同じく導電性高分子ではポリチオフェン(PT)で 10^{-10}esu 程度の $\chi^{(3)}$ が報告されており⁶⁰⁾最近ではこれをアルキル化して可溶化したPTでの測定も試みられ

ている⁶¹⁾。一方共重合体PBTBQへの展開もあり、 $\chi^{(3)}=10^{-7}$ esuという大きな値も報告されている⁶²⁾。

ポリアリーレンビニレンは光学的にも化学的にも安定な材料で、ポリフェニレンビニレン(PPV)⁶³⁾、ポリエニレンビニレン(PTV)⁶⁴⁾等で $\chi^{(3)}$ が報告されている。これら化合物は可溶性の中間体高分子を合成し、成形後更に重合を進行させ共役系高分子とする事ができる。 π 共役鎖長の分布と長さが $\chi^{(3)}$ に影響を与えるという報告もあり⁶⁵⁾、より詳細なNLO効果の機構も解明されつつある。

最後になったが高分子材料としては2次の場合と同様にマトリックスとしての利用も当然考えられる。ホスト-ゲスト系、側鎖にNLO分子を導入した系についても報告がなされている⁵¹⁾。

5. おわりに

以上有機NLO材料について大まかに概観してきた。デバイス化の現状は2次有機NLO材料で波長変換、光スイッチを目的としてやっと研究試作段階に入ったといえるものの、無機材料の方が先行している。3次NLO材料では無機材料も含めてまだ暗中模索の状態である。デバイス化にはそのデバイスを組み合わせたシステムのイメージがはっきりして初めて要求特性が明かになり、システムはそれを要求するニーズが明確であってはっきりイメージ化する。将来の高速大容量処理というニーズはあるが、そのシステムをイメージするには材料の特性が追いついていないといった状況と思われる。有機材料、半導体、無機材料もこの様に取捨選択されるかもわからない。

一方材料面で有機材料はNLO定数は大きいもののまだ総合的には研究の歴史の浅さも含めて解決すべき問題点が多い。今後は有機材料が本来持つ優れたNLO特性(非線形感受率が大きい、応答速度が速い)に加えて、フィルム等への展開が可能なこと、加工性に優れること、各種化合物への設計が可能なこと、LB膜手法への展開可能なこと等の有機材料ならではの特性も生かしながら、熱的、化学的に不安定、機械的性質が弱い等の問題点を解決していく努力が要求される。さらにまたデバイス、システムの技術者から要求特性を提示するなどの積極的な働きかけも期待されている。

参 考 文 献

- 1) Franken, P. A., Hill, A.E, Peters, C. W. and Weinreich, G. : Phys. Rev. Lett., 7 (1961), 118
- 2) Williams, D. J. : ACS Symp. Ser., 233 (1983)
- 3) Choy, M. M. and Byer, R. L. : Phys. Rev., B14 (1976), 14
- 4) Levine, B. F., Betha, C. G., Thurmond, C. D., Lynch, R. T. and Bernstein, J. L. : J. Appl. Phys., 50 (1979), 2523
- 5) Heilmair, G. H., Ockman, N., Brannstein, R. and Kramer, D. A. : Appl. Phys. Lett., 5 (1964), 156
- 6) Hermann, J. P. and Ducuing, J. : J. Appl. Phys., 45 (1974), 5100
- 7) Rustagi, K. C. and Ducuing, J. : Opt. Commun., 10 (1974), 258
- 8) レーザーハンドブック, レーザー学会編, (1982), 163, オーム社
- 9) Hattori, T. and Kobayashi, T. : Chem. Phys. Lett., 133 (1987), 230
- 10) Yariv, A. (多田邦雄, 神谷武志共訳) : 光エレクトロニクスの基礎, (1988), 250, 丸善
- 11) 工藤恵栄 : 分光の基礎と応用, (1985), 113, オーム社
- 12) 梅垣真祐 : 有機非線形光学材料, (1990), 6, ぶんしん出版
- 13) Oudar, J. L. and Chemla, D. S. : Opt. Commun., 13 (1975), 164
- 14) Levin, B. F. : Chem. Phys. Lett., 37 (1976), 516
- 15) Oudar, J. L. and Chemla, D. S. : J. Chem. Phys., 66 (1977), 2664
- 16) Nicoud, J. F. and Twieg, R. J. : Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystal, (1987), 255, Academic Press
- 17) Zyss, J. and Oudar, J. L. : Phys. Rev., A26 (1982), 2028
- 18) Zyss, J. : J. Non-Cryst. Solid., 47(1982), 211
- 19) Halbout, J. M., Blit, S., Donaldson, W. and Tang, C.L. : IEEE, J. Quantum Electron., QE-15 (1979), 1176
- 20) Jain, K., Hewing, G. H., Cheng, Y. Y. and Crowley, J. I. : IEEE J. Quantum Electron., QE-17 (1981), 1593
- 21) 後藤義隆, 林昭男, 中山雅陽, 北岡康夫, 佐々木孝友, 渡辺敏行, 宮田清蔵, 本田一匡, 後藤みどり : 高分子論文集, 47 (1990), 791
- 22) Twieg, R. and Jain, K. : ACS Symp. Ser., 233 (1983), 57
- 23) Panunto, T. W., Urbanczyk, Z., Johnson, R. and Etter, M. C. : J. Am. Chem. Soc., 109 (1987), 7786
- 24) Zhao, X., Chang, Y.-L., Fowler, F. W. and Lauher, J. W. : J. Am. Chem. Soc., 112 (1990), 6627
- 25) 恒川哲也, 後藤哲哉, 岩本昌夫 : 第50回応用物理学会

- 学術講演会講演予稿集, (1989), 984
- 26) 高島雅彦, 山本弘信, 加藤木茂樹, 渡辺敏行, 宮田清蔵, 八月朔日猛 : 第38回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (1991), 1041
 - 27) Wada, T., Yamada, A. and Sasabe, H. : Preprints of Int. Workshop on Crystal Growth of Organic Mater., (1989), 229
 - 28) Tam, W., Guerin, B., Calabrese, J. C. and Stevenson, S. H. : Chem. Phys. Lett., 154 (1989), 93
 - 29) 後藤哲也, 岩本昌夫 : 化学と工業, 43(1990), 657
 - 30) Oudar, J. L. and Hierle, R. : J. Appl. Phys., 48 (1977), 2699
 - 31) Zyss, J., Chemla, D. S. and Nicoud, J. F. : J. Chem. Phys., 81 (1984), 4160
 - 32) Zyss, J., Chemla, D. S. and Nicoud, J. F. : J. Chem. Phys., 74 (1981), 4800
 - 33) Meredith, G. R. : ACS Sym. Ser., 233 (1983), 27
 - 34) Tasaka, S., Abe, T., Matsushima, R., Suzuki, M., Chen, D. Y. and Okamoto, N. : Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991), 296
 - 35) Twieg, R. J. and Jain, K. : ACS Sym. Ser., 233 (1983), 57
 - 36) 岡崎正樹, 福永宏雄, 久保寺征一 : 有機合成化学, 47 (1989), 457
 - 37) 原田明憲, 岡崎洋二, 後藤千秋, 神山宏二 : Microoptic News, 9(1991), 73
 - 38) Singer, K. D., Kuzyk, M. G., Holland, W. R., Sohn, J. E. and Lalama, S. J. : J. Opt. Soc. Am., B4 (1987), 968
 - 39) Singer, K. D., Kuzyk, M. G., Holland, W. R., Sohn, J. E. and Lalama, S. J. : Appl. Phys. Lett., 53 (1988), 1800
 - 40) McFee, J. H., Bergman, J. G. and Crane, G. R. : IEEE Trans. Sonics and Ultrason., SU-19 (1972), 305
 - 41) Yoshimura, T. : Phys. Rev., B40 (1989), 6292
 - 42) Meredith, G. R., Vandusen, J. G. and Williams, D. J. : ACS Sym. Ser., 233 (1983), 109
 - 43) Leslie, T. M., Martino, R. N., Chue, E. W., Kanarian, G., Haas, D., Nelson, G., Stamatoff, J. B., Suetz, D. E., Teng, C. C. and Yoon, H. N. : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 153 (1987), 451
 - 44) Heckingbottom, R., Hill, J. R., Holdcroft, G. E., Dunn, P. L., Panteils, P. and Rush, J. D. : Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors, (1989), 284, Springer-Verlag
 - 45) Jungbauer, D., Reck, B., Twieg, R., Yoon, D. Y., Willson, C. G. and Swalen, J. C. : Appl. Phys. Lett., 56 (1990), 2610
 - 46) Yoon, H. N., Man, H. T. and Haus, D. : Microoptic News, 9(1991), 67
 - 47) Hampsch, H. L., Yang, J., Wong, G. K. and Torkelson, J. M. : Macromolecules, 23 (1990), 3648
 - 48) Miyazaki, T., Watanabe, T. and Miyata, S. : Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), 1724
 - 49) Yamada, S., Matsuoka, Y., Wada, T., Grossman, H., Hara, M. and Sasabe, H. : Proc. Annu. Conf. IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, (1988), 999
 - 50) 久保寺憲一 : 固体物理, 24(1989), 903
 - 51) Kaino, T., and Kurihara, T. : Microoptics News, 9 (1991), 83
 - 52) Huggard, P. G., Blau, W. and Schweitzer, D. : Appl. Phys. Lett., 51 (1987), 2187
 - 53) 徐長青, 坂倉宏, 近藤高志, 高橋豊, 熊田清志, 伊藤良一 : 第38回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (1991), 1038
 - 54) 小林俊介, 河原達郎, 守谷哲郎 : 第38回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (1991), 1039
 - 55) Sauteret, C., Hermann, J. P., Frey, R., Pradere, F., Ducuing, J., Baughman, R. H. and Chance, R. R. : Phys. Rev. Lett., 36 (1976), 956
 - 56) Shand, M. L. and Chance, R. R. : J. Chem. Phys., 69 (1978), 4482
 - 57) Okada, S., Ohsugi, M., Masaki, A. and Kato, M. : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 183(1990), 81
 - 58) Drury, M. R. : Solid State Commun., 68(1988), 417
 - 59) Sinclair, M., Moses, D., Akagi, K. and Heeger, A. J. : Phys. Rev., B38 (1988), 417
 - 60) Prasad, P. N., Swiatkiewicz, J. and Pfleger, J. : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 160 (1988), 53
 - 61) 大川春樹, 服部利明, 和田達夫, 山田瑛, 雀部博之 : 日本化学会第61春季年会講演予稿集, (1991), 327
 - 62) Jenekhe, S. A., Chen, W.-C., Lo, S. and Flom, S. R. : Appl. Phys. Lett., 57 (1990), 126
 - 63) Kaino, T., Kubodera, K., Tomaru, S., Kurihara, T., Saito, S., Tsutsui, T. and Tokito, S. : Electron. Lett. 23 (1987), 1095
 - 64) Kainou, T., Kubodera, K., Kobayashi, H., Kurihara, T., Saito, S., Tsutsui, T., Tokito, S. and Murata, H. : Appl. Phys. Lett., 53 (1988), 2002
 - 65) Kaino, T., Kobayashi, H., Kubodera, T., Saito, S., Tsutsui, T. and Tokito, S. : Appl. Phys. Lett., 54 (1988), 1619

著 者 紹 介



渡辺 修 Osamu Watanabe

生年 : 1956年。工学博士。

所属 : 高分子研究室。

分野 : 非線形光学材料の研究。

学会等 : 日本化学会, 高分子学会会員。