

ピリジニウムジアセチレン誘導体の合成と三次非線形光学特性

岩瀬 陽一郎

ピリジル基を含むジアセチレン誘導体に特異的性質に注目し、それら誘導体を種々合成し、その重合挙動および非線形光学特性を調べた。一般に、ジアセチレン誘導体は結晶中で配列し、1,4付加重合をするが、本研究で合成したピリジニウムジアセチレン誘導体(1)はDMFなどの極性溶媒中でJ会合体を形成、配列し、最終的に1,4付加重合をするというこれまで例のない重合過程を分光学的に明らかにした。一方、これらポリマーの三次非線形光学係数(real part $\chi^{(3)}$)をclose-aperture Z-scan法を用いて測定すると、ポリマーはモノマーに比べて約100倍増大することが分かった。これは、ポリマーの主骨格の共役が増大し、測定レーザー波長の吸光度の増大に伴う共鳴増大の影響によるものと推定した。一方、側鎖にスチリルピリジニウム基を有するジアセチレン誘導体(2)は、(1)のような会合、重合挙動は示さず、非常に安定な化合物であった。この化合物のimaginary part $\chi^{(3)}$ に対応する二光子吸収断面積 ($\sigma^{(2)}$) スペクトルをopen-aperture Z-scan法を用いて測定すると、世界でもトップレベルに相当する大きな値が得られた。二光子材料として三重結合を中心骨格として用いることは、 $\sigma^{(2)}$ スペクトルのピーク波長をあまり長波長側にシフトすることなく $\sigma^{(2)}$ スペクトルのピーク値を増大させることや、さらに、これら化合物は一光子吸収スペクトル帯付近で、 $\sigma^{(2)}$ スペクトルが急激に増大し、長波長側の本来の $\sigma^{(2)}$ スペクトルのピーク値よりも1桁近く大きくなることを見出した。これらの事実から非線形^{3D}光造形光学材料として期待されている高感度の二光子材料を設計する際に非常に有効な手段になる知見を得ることができた。このようにピリジニウム基を含むジアセチレン誘導体は、光学的に特異な性質を有し、特に、非線形光学材料として発展する可能性をもつことを明らかにした。

