



Title	新しい共役ケトン系有機非線形光学材料の開発
Author(s)	川俣, 純; 井上, 久遠
Citation	電子科学研究, 2, 79-82
Issue Date	1995-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/24314">https://hdl.handle.net/2115/24314</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_P79-82.pdf



# 新しい共役ケトン系有機非線形光学材料の開発

量子機能素子研究分野 川 俣 純, 井 上 久 遠

高効率かつ高性能な新しい2次有機非線形光学材料を、独自の分子設計指針の下に開発した。我々が開発した材料の特徴と2次有機非線形光学材料開発の現状や課題について簡単に紹介する。

## 1. はじめに

近い将来、光エレクトロニクスの時代が訪れると言われているが、その際、光を制御する素子として非線形光学材料の役割は極めて重要なものとなる。

有機非線形光学材料には、無機材料と比べて以下のような特徴がある<sup>[1]</sup>。(1)有機材料の光学的非線形性の起源は、主として分子内非極化 $\pi$ 電子にあるため、原理的に分子レベルの光学的非線形感受率(超分極率)が極めて大きい。(2)分子内非極化 $\pi$ 電子は格子振動の影響を受けないため、無機材料に比べて極めて速い応答速度( $10^{-14}$ s)が達成できる。(3)分子結晶であるため、結晶に誘起される巨視的な電気分極は、構成する個々の分子の超分極率を起源とするが、分子の超分極率は分子内に電子供与性基(ドナー)と電子吸引性基(アクセプター)を導入することにより容易に大きくすることができる。(4)さらに、共有結合結晶(無機材料)に不可避な結合の乱れを伴った格子欠陥が分子結晶には原理的に存在しないので、純度の高い良質な有機結晶は、耐光損傷性が高い。

したがって、これまで数多くの有機非線形光学材料が報告されてきたが、それらの多くは超分極率の点で有利なニトロアニリン骨格を基本とした物質であった。しかるに、ニトロアニリン誘導体は、吸収端波長が長く(パラニトロアニリンで490 nm)可視光透過性が悪いという本質的な欠点をはじめ、結晶性の悪さ・昇華性をもつ・有害性を呈す、といった使い難さもある。にも拘らず、ニトロアニリン誘導体以外の研究例は極めて少なく、また数少ない研究例も化合物を合成し、簡便な評価をしたに過ぎないものがほとんどで

あった。

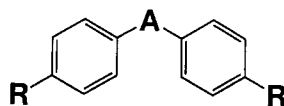
## 2. ビス(ベンジリデン)シクロアルカノン誘導体について

分子超分極率は、第一励起エネルギー、遷移双極子モーメント、振動子強度が大きいものほど大きいとされている<sup>[1]</sup>。我々は、ニトロベンゼンに比ベアセトフェノンの振動子強度が大きいことに着目し、共役カルボニル化合物による二次の有機非線形光学材料を開発しようと考えた。

二次の非線形光学効果は結晶構造に反転対称中心が存在すると原理的に0になってしまう。したがって、材料設計では分子構造制御のみならず結晶構造の制御についても十分考慮しなければならない。有機結晶は分子性結晶であり、一般になるべく隙間を作らないようにパッキングする特徴をもつ。そこで、折れ曲がった構造の共役ケトンを設計することにより、分極軸の方向が一方向に揃った結晶構造を誘起しようと考えた。そして、分子形状が折れ曲がったビス(ベンジリデン)シクロアルカノン(BBCA:構造式・表1)を設計し種々の誘導体を合成した。

合成した物質の分子構造と二次の非線形光学効果について、まず有機非線形光学材料の一次スクリーニングに良く用いられているKurtzらの粉末法<sup>[2]</sup>で評価した。幾つかのBBCAについて、対尿素比の光第二高調波(SH)強度を表1に示した。素性の良いアクセプターを用いたことで、ドナーを有しない物質からも対尿素比数十倍にも及ぶ高いSHG活性が認められている。吸収端波長は表に示した一連の化合物について400~440 nmで、ニトロアニリン類に比べ大幅な改善

表1 BBCAの構造と Kurtz 法による SH 強度 (×urea)



No./A	R	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O
1/		12	30	19
2/		2.9	0.8	1.2
3/		0	0.8	0
4/		0	25	2.1
5/		10	0	18
6/		2.8	23	20
7/		0	0.9	0
8/		5.9	8.0	1.4
9/		3.6	16	0

が認められた。表に示した BBCA からは、確率約 75% で SHG 活性が認められた。この事実は、我々の分子骨格設計の方針が成功したことを意味している。

さらに、素子としての展開を図るには、結晶としての性能解析が必須となる。そこでまず、幾つかの BBCA について、X 線による結晶構造解析を行った。その結果を表 2 に示す。個々の分子が有する双極子モーメントを最も効率良く波長変換に用いることが可能な空間群は、 $m \cdot 2 \cdot mm2$  の 3 種である。然るに、空間群  $m$  や  $2$  は結晶軸と光学軸が一致しないので、デバイス化には不都合が多い。そのため、波長変換材料としては、空間群  $mm2$  を誘起できる事が望ましい。BBCA では、多くの SHG 活性な物質が空間群  $mm2$  に属しており、波長変換素子としての応用上都合のよい結晶構造がもたらされていた。結晶構造の代表的例として、2, 5-bis(4'-methoxybenzylidene)cyclo-

表 2 代表的な BBCA 結晶の空間群

中心環 No.	置換基 R	SH (×urea)	点群	空間群	$\beta$	ref.
1	H	12	222	C222 <sub>1</sub>		
1	CH <sub>3</sub>	30	mm2	Pca2 <sub>1</sub>		
1	CH <sub>3</sub> O	19	mm2	Cmc2 <sub>1</sub>		
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	2 / m	C2/c	97.56°	
1	Br	20	mm2	C2mb		
2	H	2.9	2	P2 <sub>1</sub>	111.38	3
3	H	0	2 / m	P2 <sub>1</sub> /c	121.39	4
4	CH <sub>3</sub>	25	2	P2 <sub>1</sub>	119.21	
6	CH <sub>3</sub>	23	mm2	Pnm2 <sub>1</sub>		
9	H	3.6	m	Pc	104.06	
9	CH <sub>3</sub>	16	2	P2 <sub>1</sub>	94.09	

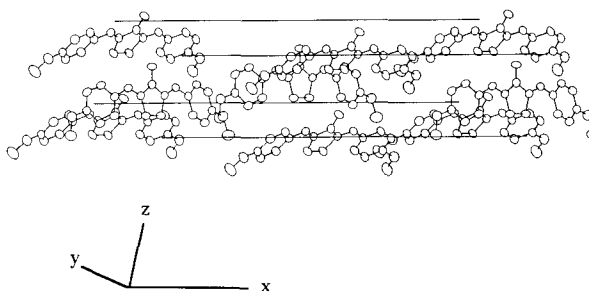


図 1 ORTEP drawing for A=1; R=CH<sub>3</sub>O-

pentanone (A=No.1; R=CH<sub>3</sub>O) の ORTEP 図を図 1 に示す。空間群  $mm2$  に属する BBCA 誘導体の結晶構造は、すべて類似したパッキングであった。

さて、Kurtz 法は、位相整合する非線形光学定数 ( $d$  定数) の大きさを簡便に比較する手段ではあるが、定量性の点では信憑性が極めて低い。そこで、Kurtz 法による SH 強度が比較的大きく、かつ結晶性に優れた二つの物質 (BBCP; 2, 5-bis(benzylidene)cyclopentanone; A=No.1, R=H と、MBBCH; 2, 6-bis-(4'-methylbenzylidene)-4-*tert*-butylcyclohexanone; A=No.6, R=CH<sub>3</sub>) についてさらに詳しく調べてみた。

まず、それぞれの結晶データと各軸方向の屈折率を表 3 に示す。屈折率の異方性が大きいため何れの物質においても位相整合が可能であることがわかる。このデータに基づき、メーカーフリッジ法により  $d$  定数を求めた。メーカーフリッジパターンの一例として BBCP の  $d_{11}$  を図 2 に示す。黒丸は測定値、実線は表 3 の屈折率から求めた理論曲線である。これらは実験誤差範囲内で非常によく一致していることがわかる。

表3 BBCA と MBBCH の結晶データと屈折率

結晶データ	化合物	BBCP		MBBCH	
	点群		2 2 2		mm 2
空間群		C 2 2 2 <sub>1</sub>		P n m 2 <sub>1</sub>	
a		11.803 Å		7.489 Å	
b		5.702 Å		23.428 Å	
c		20.884 Å		5.941 Å	
屈折率	波長	532 nm	1064 nm	532 nm	1064 nm
	n <sub>x</sub>	1.873	1.762	1.596	1.471
	n <sub>y</sub>	1.759	1.675	1.950	1.712
	n <sub>z</sub>	1.827	1.750	1.711	1.557

表4 BBCA 結晶とニトロアニリン誘導体結晶の比較

化合物	空間群	$d_{ij} / \text{pm V}^{-1}$	$\lambda_{\text{cut}} / \text{nm}$
BBCP	C 222 <sub>1</sub>	$d_{14}=d_{25}=d_{36}=7$	435
MBBCH	P n m 2 <sub>1</sub>	$d_{31}=15, d_{32}=12$	435
MNA	C c	$d_{11}=230, d_{12}=30$	500
m-NA	P b n 2	$d_{31}=24, d_{33}=23$	480
MAP	P 2 <sub>1</sub>	$d_{22}=18$	550
POM	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	$d_{14}=d_{25}=d_{36}=9$	480
urea	42m	$d_{14}=2$	200
KTP	B mm 2	$d_{31}=6, d_{32}=5, d_{33}=12$	400

光第二高調波強度 / 任意単位

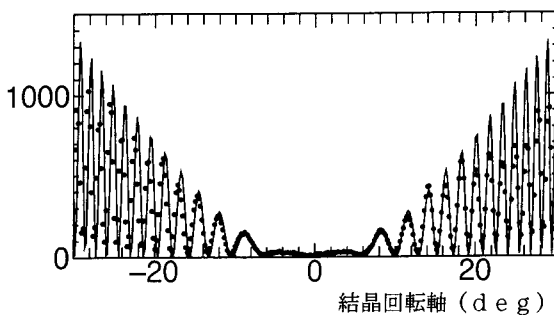


図2 BBCPのメーカーフリッジパターン (d<sub>14</sub>, 波長 1.06 μm の YAG レーザーによる)

BBCP 誘導体のメーカーフリッジ測定の結果と前述のニトロアニリン誘導体の代表的な物質との比較を表4にまとめた。MNAの  $d_{11}$  は極めて大きいですが、空間群は単斜晶系であり、結晶軸と光学軸が一致しないのみならず、 $d_{11}$  は位相整合出来ないテンソル成分である。それに対し、MBBCHの定数は  $d_{31} = 15 \text{ pm/V}$ 、 $d_{32} = 12 \text{ pm/V}$  とMNAに比べれば小さいものの、非対角テンソル成分がいずれも大きな値をもつ。そのため、c軸に対して垂直な偏光の入射光に対してc軸平行なSHG光を得る配置での位相整合により、位相整合可能な波長全般に亘って大きな有効非線形光学定数  $d_{\text{eff}}$  をもつという特徴が見いだされた。因に波長 1.064 μm の入射光に対して  $d_{\text{eff}} = 12 \text{ pm/V}$  であり、現在波長変換結晶として広く用いられている無機結晶KTPの  $d_{\text{eff}} = 4.2 \text{ pm/V}$  に比べ約3倍という高い変換効率をもつことを見いだした。

さらに特徴的な事として、結晶状態での吸収端波長が、ニトロアニリン系化合物に対して大幅に短波長化

されている事が挙げられる。このことは、BBCA 誘導体が、より広範な波長変換の応用に供し得るということの意味している。

付け加えれば、これらBBCA結晶は、融点も高く、昇華性や吸湿性がなく極めて安定であり、応用上取り扱いやすいという特徴も有している。

さて、詳しい解析をした材料から極めて応用上興味深い結果が得られた訳であるが、前述のように Kurtz 法によるSH強度の比較は材料の真の性能の比較にはなり得ず、正確に非線形光学定数を知るためには大型かつ高質な単結晶を育成し、屈折率を測定した上、メーカーフリッジ測定を施すという多大な労力と時間を必要としていた。しかるに、ごく最近、粉末試料の非線形光学定数の最大のテンソル成分を極めて正確に見積もることができる SHEW (全反射) 法<sup>[5]</sup>が開発された。そこで、開発者に協力して戴き、Kurtz 法による結果が比較的良好であった物質について SHEW 法によっても性能を見積もった。その結果を表5にまとめた。これらの数値は m-ニトロアニリン(m-NA)比の非線形光学定数である。

SHEW 法により得られた値と、メーカーフリッジで求めたBBCPやMBBCHのd定数の最大のテンソルの値とは極めてよく一致している。このSHEW法測定により、MBCP (2,5-bis(4'-methylbenzylidene)cyclopentanone; No.1, R=CH<sub>3</sub>) から m-NA 比で 2.7 倍の SHG が認められた。この値は現在までに報告されている空間群 mm 2 に属する化合物の中でもかなり大きな値である。X線結晶構造解析によれば、MBCP と MBBCH とは極めて類似した結晶構造をもつ。それ故、MBCP の非線形光学定数も位相整合に適

表5 BBCAのSHEW法によるSH強度(×m-NA)

No./A	R	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O
1/		0.34	2.7	0.69
2/		未測定	未測定	未測定
3/		0	weak	0
4/		0	0.58	weak
5/		未測定	0	0.41
6/		weak	0.53	0.68
7/		0	weak	0
8/		weak	0.71	weak
9/		0.27	0.36	0

した非対角テンソルが大きいものと推察される。したがって、MBCPは極めて優れた有機非線形光学結晶だと結論できよう。

### 3. モノベンジリデンシクロアルカノンについて

以上述べてきたBBCA誘導体は、共役系の中に2つの芳香環を有するため、どうしても吸収端波長が400nm台前半になってしまう。然るに、可視光領域に吸収のないSHG結晶に対するニーズも高い。そこで我々

は、ベンジリデン基を1つにしたベンジリデン-D-カンファー誘導体なども開発し、優れた可視光透過性と波長変換性能を両立させることにも成功した<sup>[6]</sup>。

### 4. 終わりに

以上、量子機能素子分野で開発したケトン系有機材料について概説した。

有機非線形光学材料は、近年大きな注目を集め、盛んに研究されてきたが、まだ広く実用に供されてはいない。応用方法や用途については様々な提案がなされているが、まずは波長変換に応用するというのが妥当なところであろう。波長変換素子としての使用には、屈折率の異方性を利用した位相整合が必須であり、MNAの様にd定数が大きな結晶が必ずしも変換効率の高い結晶とはならない。即ち、関与する光の波長により位相整合条件は異なるため、ある用途には優れた結晶も他の用途には全く使えないというケースもある。以上を鑑みれば、単結晶を用いた詳細な物性の測定を行わなければ真に応用上価値のある優れた材料は発見できない。

有機物単結晶の物性測定には、無機材料とは異なる特別なノウハウを数多く必要とする。そのため、正しく評価された材料が少なかった。我々は試行錯誤の結果、そのノウハウを獲得し、現在精力的に測定や解析を行っている。そして、前述のように波長変換素子として極めて有望な物質を幾つか発見することに成功した。

今後はこれまでの研究で得られたノウハウを生かし、未評価の有望な材料についても詳しく評価し、有機材料による高効率波長変換が一日も早く広く実用に供されるよう努力を続ける。

### 【参考文献】

- [1] 後藤義隆, 中山雅陽, 佐々木敬介, 「化学と工業」, 42巻8号, 1377 (1989).
- [2] S. K. Kurtz and T. T. Perry, J. Appl. Phys., 39, 3798 (1968).
- [3] C. R. Theocharis, W. Jones, J. M. Thomas, M. Motevalli and M. B. Hursthouse, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 71 (1984).
- [4] Z. Jia, J. W. Quail, V. K. Arora and J. R. Dimmock, Acta Cryst., C45, 285 (1989).
- [5] M. Kiguchi, M. Kato, N. Kumegawa and Y. Taniguchi, J. Appl. Phys., 75, 4332 (1994).
- [6] J. Kawamata and K. Inoue, Chem. Lett., 921 (1993).