



Title	電荷移動錯体の非線形光学特性の評価
Author(s)	芥川, 智行; 川俣, 純
Citation	電子科学研究, 4, 59-62
Issue Date	1997-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/24374">https://hdl.handle.net/2115/24374</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_P59-62.pdf



# 電荷移動錯体の非線形光学特性の評価

有機電子材料研究分野 芥川 智行  
量子機能素子研究分野 川俣 純

電荷移動錯体の光学的非線形性と電荷移動量との関係を調べるために、電荷移動量の異なる種々の錯体を設計・合成した。この試料に関する 3 次非線形光学定数の評価を確立した手法を用いて試みた。その結果、電荷移動錯体の正確な非線形光学定数評価は、従前の評価法を用いては不十分であるとの結論に至った。そこで、電荷移動錯体のための非線形光学定数測定方法を新たにいくつか開発し、その有効性を検討した。これらの手法の中で、単分散ポリマー薄膜を用いたメーカーフリンジ測定が有効な評価方法として期待できることが明らかとなった。

## 1. はじめに

従来、絶縁体の代表とされていた有機物が、(perylene) (Br)<sub>x</sub> の組成を持つ電荷移動 (CT) 錯体で半導体になる事が 1952 年に示され、今日では有機金属・有機超伝導体が出現するに至っている。CT 錯体の伝導性・磁性の制御は、結晶構造と物性測定の対比から、分子及び結晶の設計指針が導出され、望みの物性を引き出す事がある程度可能になっている。一方で、CT 錯体の光物性、特に 2 次及び 3 次の非線形光学特性に着目した研究はほとんど例が無く、立ち後れている研究領域である。その原因として、主に以下の 4 点が挙げられる。I) 光物性の測定に使える良質でサイズの大きな単結晶試料を作るのが難しい。II) CT 錯体は、紫外から近赤外に及ぶ広いエネルギー領域で電荷移動に起因するブロードな吸収帯をもつ為に、共鳴効果を考慮した定量的な解釈が難しい。III) 大部分の CT 錯体の結晶構造は反転対称性を持つ為に、2 次の光学的非線形性を示さない。IV) レーザー光に対する物理的・化学的な安定性が低い。

以上の様な多くの制約の下での数少ない研究例として、金属伝導を示す  $\alpha$ -(bisethylenedithio-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF))<sub>2</sub>I<sub>3</sub><sup>-</sup> 錯体の 3 次の非線形光学特性が調べられ、その  $x_3$  値が  $5 \times 10^{-8}$  esu にも達するという報告がある<sup>[1]</sup>。この値は、代表的な有機 3 次非

線形光学材料である PTS-PDA ( $x_3 = 8.5 \times 10^{-10}$  esu) よりも 60 倍も大きな値である。また、電子供与体 (D) と電子受容体 (A) 分子が交互に積み重なった結晶構造 (交互積層構造) を持つ (perylene) (tetracyanoethylene) 錯体では、 $10 \times 10^{-10}$  esu の  $x_3$  値が報告されている<sup>[2]</sup>。この 2 つの CT 錯体の非線形光学特性に関する研究例から、CT 錯体が潜在的に大きな非線形光学特性を有する事が示唆されている。

## 2. 2 準位モデルによる予測

D と A からなる交互積層型の CT 錯体 (DA 型) の基底状態と励起状態のエネルギーを図 1 に示す。DA 型錯体の波動関数は、中性の  $D^0A^0$  状態とイオン化した  $D^{-1}A^{-1}$  状態のたし合わせとなり、 $\rho$  を D から A へ

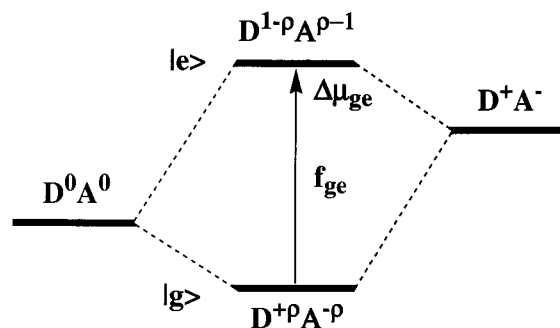


図 1 DA ダイマーの状態図

の電荷移動量とすると、式(1)と(2)の様に表わされる。

$$|g\rangle = -\sqrt{1-\rho}|D^0A^0\rangle + \sqrt{\rho}|D^+A^-\rangle \quad (1)$$

$$|e\rangle = -\sqrt{\rho}|D^0A^0\rangle + \sqrt{1-\rho}|D^+A^-\rangle \quad (2)$$

DとA分子間の波動関数の重なりを無視する近似では、 $d$ をDA対間の距離として基底状態と励起状態の双極子モーメントの差 ( $\Delta\mu_{ge}$ ) と遷移双極子モーメント ( $\mu_{ge}$ ) は式(3)及び(4)の様に表される。

$$|\Delta\mu_{ge}| = ed|2\rho-1| \quad (3)$$

$$f_{ge} \propto \mu_{ge}^2 = e^2d^2\rho(1-\rho) \quad (4)$$

$\chi_3$  に対しては2準位モデルはあまりよい近似ではないが<sup>3</sup>,  $\chi_2 \propto \Delta\mu_{ge}f_{ge}$  及び  $\chi_3 \propto f_{ge}|\mu_{ge}-\Delta\mu_{ge}|$  から、 $\rho$  に対する  $\chi_2$  と  $\chi_3$  の依存性を導出できる。

$\rho$  に対する  $f_{ge}$ ,  $|\Delta\mu_{ge}|$ ,  $\Delta\mu_{ge}^2$  の変化を図2にプロットした。 $\chi_2$  に関しては、 $\rho = 0.25$  と  $0.75$  で関数  $\Delta\mu_{ge}\mu_{ge}^2$  が最大となる事から  $\chi_2$  の極大値を取り、 $\rho = 0, 0.5, 1.0$  で  $\chi_2$  が最小となると予測される。さらに  $\chi_3$  の値は  $\rho = 0.5$  で最大となり、 $\rho = 0, 0.5, 0.28, 0.72, 1.0$  で  $\chi_3$  が最小になると予測される。以上の事から、 $\rho$  の値をCT錯体作製のパラメーターとし、その光学的非線形性を調べる事で、CT錯体を用いた非線形光学材料設計の為に  $\rho$  をパラメータとした物質設計が有効であるか否かを実験的に検証する事が可能であると

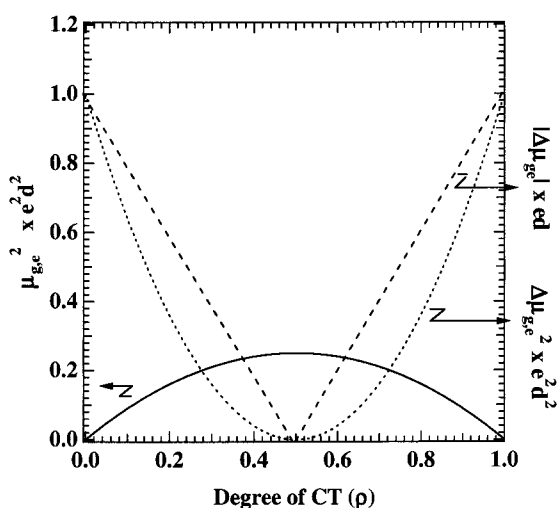


図2 電荷移動量 ( $\rho$ ) と  $\Delta\mu_{ge}$ ,  $|\mu_{ge}|$ ,  $\mu_{ge}^2$  の関係

考えた。

### 3. 電荷移動錯体の作製と選択

DA型CT錯体の基底状態における電子状態を、Torranceが提唱したV型状態図から考察する事が可能である(図3)<sup>[3]</sup>。DとA分子のイオン化ポテンシャル ( $I_D$ ) と電子親和力 ( $E_A$ ) の差 ( $I_D - E_A$ )、結晶中の  $D^+A^-$  対が作るクーロン力 ( $\alpha V$ ,  $\alpha$  はマードルング定数)の大小関係により、得られるCT錯体は中性 ( $\rho < 0.5$ ) からイオン性 ( $\rho > 0.5$ ) に不連続に変化する(図3の実線)。D分子の酸化電位とA分子の還元電位の差を  $\Delta E$  として、 $I_D - E_A = \Delta E + \Delta G$  ( $\Delta G$  は溶媒和エネルギーの項)の関係を使い、横軸に  $\Delta E$ 、縦軸に電荷移動吸収体のエネルギー ( $h\nu_{CT}$ ) を分子パラメーターとしたCT錯体の設計が可能である。今回、peryleneをD分子として固定し、A分子に  $F_4$ -TCNQ, DDQ, TCNQ,  $Me_2$ -TCNQを用いた組み合わせのCT錯体の作製を行った(図4)。A分子の第一還元電位 ( $E_{1/2}(1)$ ) をサイクリックボルタモメトリー (CV) 法で見積もったところ、その電子受容能力は  $F_4$ -TCNQ > DDQ > TCNQ >  $Me_2$ -TCNQの順で低下していた(表1)。さらに、peryleneの第一酸化電位 ( $E_{1/2}(1) = 1.05V$ ) との差から  $\Delta E$  を求め表1にまとめた。

CT錯体の作製は、アセトニトリル溶液中で混合法を用いて作製し、錯体の組成は元素分析により1:1と決定された。CT錯体の  $h\nu_{CT}$  の値は、UV-VIS-NIR

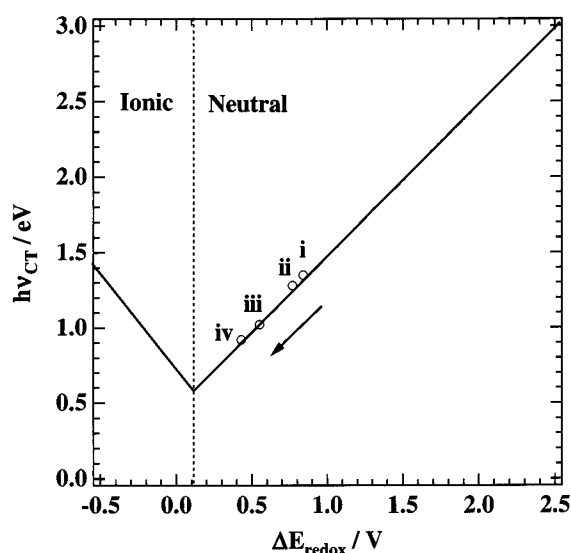


図3  $h\nu_{CT}$  と  $\Delta E$  の関係

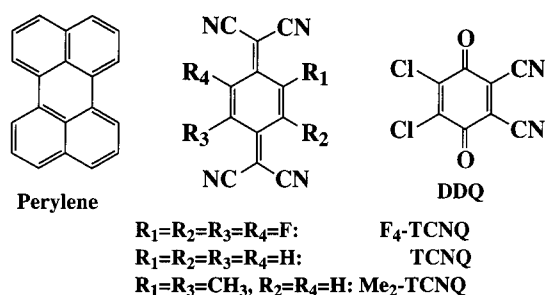


図4 CT 錯体作製に用いた D 分子と A 分子

分光光度計を用い測定し(表1), 先ほど求めた  $\Delta E$  に対してプロットを行うと(図3), 中性の基底状態に特徴的な直線上に位置する CT 錯体が得られた事が示された。直線の右側に位置する錯体 (i) の方が左に位置するもの (iv) より弱い CT 相互作用を有する錯体と考えられる事から, CT 相互作用の異なる4種類の組み合わせが得られた事になる。

さらにこれら CT 錯体の  $\rho$  を定量的に見積る事を試みた。A 分子の分子内振動モードの中には, 分子の価数に依存してそのエネルギーがシフトするものがある。TCNQ 錯体ではニトリル伸縮振動( $\nu_{CN}$ ), DDQ 錯体ではカルボニル伸縮振動のエネルギーを, 中性の成分分子と完全にイオン化した分子 ( $Na^+ \cdot F_4\text{-TCNQ}^-$ ,  $Na^+ \cdot DDQ^-$ ,  $K^+ \cdot TCNQ^-$ ,  $K^+ \cdot Me_2\text{-TCNQ}^-$ ) と比較する事で,  $\rho$  の決定を行った。その結果, 図3中の i~iv の位置関係に対応して  $\rho$  の値が,  $0.1(i) > 0.2(ii) > 0.4(iii) > 0.5(iv)$  と変化している事が明らかとなり,  $\rho$  のチューニングが施された4種類の CT 錯体が得られた。

#### 4. 3次非線形光学特性の評価

1節で述べた制約のために, CT 錯体に適用可能な3次非線形光学定数評価法は, 種々の評価法<sup>[4]</sup>の中で

もごく一部に限られる。これまでに報告されている数少ない例<sup>[1,2]</sup>が, 多くの仮定の下で従前の評価法を無理に使用していることは否めず, 他の測定と数値を比較するのはかなり危険である。CT 錯体結晶の3次非線形光学定数の正確な評価に適用可能な手法は, 原理的に全反射法 (THEW 法)<sup>[5]</sup>のみであるが, この手法は開発されて日も浅く, CT 錯体への応用例はない。本研究ではまず, この手法により合成した粉末結晶の定数評価を試みた。その結果を表2に示す。残念ながら  $\rho$  と  $\chi_3$  の間には明確な関係は見い出せなかった。また, その非線形光学定数は標準試料として用いた銅-フタロシアニン錯体の値と大差なかった。

#### 5. 新しい3次非線形光学定数測定法の開発

全反射法による評価に際して, レーザー光照射による試料の損傷や多光子過程による発光等, 正確な評価を妨げる現象が多々認められた。また, 解析に必要な吸収係数や屈折率などが測定できなかったため, それらの値には有機化合物に一般的に観測される値を仮定せざるを得なかった。原理的には最善である THEW 法を用いたにもかかわらず, これらの要因により, 表2に示した  $\chi_3$  の値にも多くの誤差が含まれると考えられる。そこで, CT 錯体の特質を考慮した新しい3次非線形光学定数測定法の開発に着手した。

##### 5.1 液体メーカーフリンジ法

CT 錯体の溶液を楔型のセルに入れて, メーカーフリンジ測定を行った。Kaizar らにより開発された手法<sup>[6]</sup>を, CT 錯体の定数評価に適用できるように改良したものである。しかし, レーザー光照射による溶媒分子や錯体の運動等により歯切れの良い結果は得られなかった。

表1 Perylene をドナーとする DA 型電荷移動錯体

Donor	Acceptor	$E_{1/2}(1), V^a$	$E_{1/2}(2), V^a$	$\Delta E, V$	$h\nu_{CT}, eV^b$	$\rho^c$
i)Perylene	$Me_2\text{-TCNQ}$	0.21	-0.34	0.84	1.35	0.1
ii)Perylene	TCNQ	0.28	-0.33	0.77	1.28	0.2
iii)Perylene	DDQ	0.50	-0.34	0.55	1.02	0.4
iv)Perylene	$F_4\text{-TCNQ}$	0.62	0.07	0.43	0.92	0.5

a)Cyclic Voltammetry; Ag/AgCl, Pt, TBA  $\cdot$  BF<sub>4</sub>, 100mVsec<sup>-1</sup> in DMF. b)UV-VIS-NIR measurement with KBr pellet. c)IR measurement with KBr pellet.

表 2 THEW 法による電荷移動錯体の 3 次非線形光学定数(1.06  $\mu\text{m}$ )

Donor	Acceptor	$\rho$	$\chi_3(\times 10^{-12}\text{esu})$
i)Perylene	Me <sub>2</sub> -TCNQ	0.1	1.4
ii)Perylene	TCNQ	0.2	2.0
iii)Perylene	DDQ	0.4	1.3
iv)Perylene	F <sub>4</sub> -TCNQ	0.5	1.2
銅-フタロシアニン錯体			1.2

## 5.2 単分散ポリマー薄膜によるメーカーフリッジ測定

液体メーカーフリッジ法での問題点を解決するために、錯体を単分散させたポリマー薄膜を作製し、通常のメーカーフリッジ測定を行うことを考えた。CT 錯体の単分散ポリマーは作製例が殆どなく、作製条件の選択に苦労したが、現在は良質な薄膜が得られ、図 5 に示したようなフリッジパターンを測定できるようになった。今後はこの手法を駆使して系統的評価を行っていく予定である。

## 5.3 FWMEW 法

詳細は紙数の関係で省略するが、全反射配置で粉末試料の位相共役光発生を観測する手法である。分散系からは得られない結晶状態特有の情報を得る手法とし

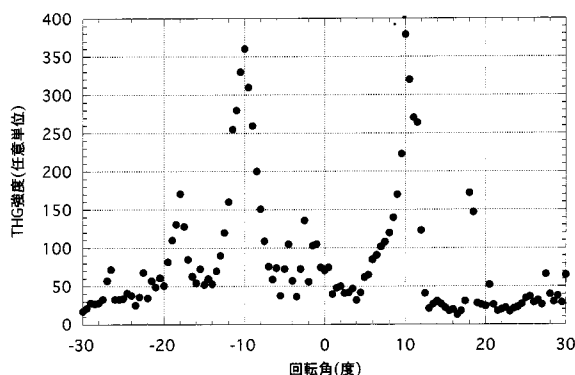


図 5 電荷移動錯体をドーブした PMMA 薄膜のメーカーフリッジパターンの一例

て期待しており、現在鋭意装置の開発を進めている。

## 6. 謝 辞

THEW 法による 3 次非線形光学定数測定測定、FWMEW 法の開発は、木口雅史博士(株式会社日立製作所・基礎研究所)との共同研究である。また、液体メーカーフリッジ法の改良に際しては F. Kajzar 博士(フランス)から、またそのための特殊なセルの設計に当たっては黒田紀夫氏(本研究所ガラス工作室)から数々の有益な助言をいただいた。この場を借りてこれら諸氏に厚く御礼申し上げます。

## 【参考文献】

- [1] P. G. Huggard, W. Blau and D. Schweitzer, Appl. Phys. Lett., 51, 2183 (1987).
- [2] T. Gotoh, T. Kondoh, K. Egawa and K. Kubodera, J. Opt. Soc. Am. B., 6, 703 (1989).
- [3] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Lee, Phys. Rev. Lett., 46, 253 (1981).
- [4] (a)久保寺憲一, 小林秀紀, 日本物理学会誌, 46, 465 (1991). ; (b)井上久遠, 光測定ハンドブック, 朝倉書店, 558 (1994).
- [5] M. Kiguchi, M. Kato and Y. Taniguchi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 267, 101 (1995).
- [6] F. Kajzar and J. Messier, Res. Sci. Instrum., 58, 2081 (1987).