

2次分子超分極率の評価と高性能分子種の設計

中西 八郎・段 宣明

有機2次非線形光学材料は無機や半導体材料をはるかに上回る大きな2次非線形光学感受率($\chi^{(2)}$)および性能指数をもつことで、光波マニピュレーション用材料として期待されており、特に近年は、半導体レーザーの高効率SHG、OPOやEO素子用材料としての検討が行われている¹⁾。有機材料において、大きな $\chi^{(2)}$ を得るためには、マイクロおよびマクロ、それぞれの視点で問題を解決しなければならない。まず、微視的な分子レベルでは、大きな2次分子超分極率(β)を有する分子を設計、合成する必要がある。そして、巨視的には、結晶化あるいはポリマー化などの材料化過程において、分子を非中心対称構造に配列させる工夫が必要不可欠である。この際、一般的には入射および出射光が材料に吸収されないような化合物を選択しなければならない。

本稿では、すべての出発点となる分子レベルの問題を取り上げ、まず実験的に β を評価する手法のなかでは最も簡便かつ有力なハイパーレイリー散乱(HRS)法²⁾を紹介し、さらに、この方法および分子軌道計算法により求めた筆者らの研究結果を中心に、2次非線形光学材料用高性能分子種の設計について述べる。

1. ハイパーレイリー散乱法による β の評価法

非線形光学材料の探索の第一段階である有機分子の β の評価は、実験および理論計算の両面で行われている。理論計算では主に分子軌道法が用いられているが、これについては、優れた総説³⁾があるので、そちらを参照いただきたい。一方、実験的な評価方法としては、これまで、静電場誘起第2高調波発生(EFISH)法が最もよ

く使われてきた⁴⁾。EFISH法では、化合物の溶液を電極間に挟まれたセル中にいれ、電場を印加しつつSHGのメーカーフリンジを測定するが、 β を直接算出するためには、局所場補正因子と化合物の双極子モーメント μ 、さらに厳密には3次の分子超分極率 γ を別途求める必要がある。また、測定時に反転対称性を崩すために電場を印加することから、イオン性化合物や、 μ をもたず八重極子の寄与による2次非線形光学活性を示す化合物については適用できなかった。また、水素結合性のない溶媒中での吸収スペクトルの測定と2準位モデルに基づく計算によるソルバトクロミック法⁵⁾は、レーザー光を用いる必要がないという利点はあるが、 β の算出にはやはり別途 μ の測定が必要であることが難点であった。

一方、HRS法は、最新の β の実験的評価法として、ベルギー・ルーバン大学のClaysとPersoonsによって1991年に提案された²⁾。この方法では溶液の2次のハイパーレイリー散乱光(HRS、波長が入射光の1/2の散乱光)を検出する。等方的な溶液ではSHGは観測されないが、溶液中の分子の配向のゆらぎに起因するHRSは観測できる。HRS測定系の概略図を図1に示す。レーザーとしては、ピークパワーがMWクラスのパルスNd:YAGレーザー(1064 nm)を用いている。このレーザー光を測定溶液を入れたセルに入射させて、その入射光と垂直な方向でHRS信号を検出する。このHRSの強度 $I_{2\omega}$ はきわめて微弱であるため、レーザー系および検出系には十分な配慮が必要である。レーザー光に時間・空間特性の乱れがあると、一部の高エネルギーモードで他の非線形光学現象や試料の絶縁破壊が起き、誤差の大きな原因となるため、インジェクションシーダーなどを用いたスムーズなレーザーパルス特性が望まれる。

東北大学反応化学研究所(〒980-77 仙台市青葉区片平 2-1-1)
E-mail: knakanis@icrs.tohoku.ac.jp

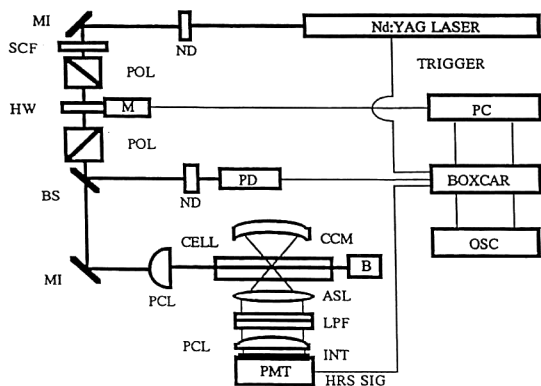


図1 HRS 測定系の概略図。MI：ミラー，M：ステップモーター，POL：偏光子，HW：1/2 波長板，BS：ビームサンプラー，ND：ND フィルター，PD：フォトダイオード，SCF：短波長カットフィルター，PCL：平凸レンズ，CCM：凹面鏡，ASL：非球面レンズ，LCF：長波長カットフィルター，INT：干渉フィルター，PMT：光電子増倍管，B：ビームストップ，OSC：オシロスコープ，PC：パーソナルコンピューター，BOXCAR：ボックスカー積分器。

レーザー光強度は偏光子の間の 1/2 波長板をパーソナルコンピューターから制御し回転させることによって変化させ、その強度 I_{ω} は高速応答のフォトダイオードにより測定される。発生した HRS は、凹面鏡、非球面レンズ、および平凸レンズからなる集光系によって光電子増倍管へと導かれる。このとき、レーザー光基本波のレイリー散乱は長波長カットフィルターと干渉フィルターによって除去される。光電子増倍管からの信号を、ボックスカー積分器で積算した後、パーソナルコンピューターに取り込み解析する。

さて、この HRS の強度 $I_{2\omega}$ は、入射光強度 I_{ω} の 2 乗に比例し、式(1)の関係が成り立つこと²⁾が知られている。

$$I_{2\omega} = GB^2 I_{\omega}^2 \quad (1)$$

ここで、 G は局所場や測定系固有の因子などを含む比例定数である。 B は溶液中の分子数 N とその分子の β を含んでおり、溶質 (成分1)-溶媒 (成分2) の 2 成分系においては、式(2)で表される。

$$B^2 = N_1 \beta_1^2 + N_2 \beta_2^2 \quad (\text{一般には } B^2 = \sum_i N_i \beta_i^2) \quad (2)$$

ここで、 N_1 、 N_2 はそれぞれ溶液中にある溶質、溶媒の分子数密度であり、 β_1 、 β_2 は溶質、溶媒分子の β である。

実験的には、まず、いくつかの N_1 (cm^{-3}) が異なった (すなわち濃度の異なった) 溶液試料を調整し、それ

それぞれについて I_{ω} と $I_{2\omega}$ を測定し、 I_{ω} vs. $I_{2\omega}$ のプロットを作成して、それぞれの 2 次係数 GB^2 を求める。さらに、これに基づいて、 N_1 vs. GB^2 のプロットを作成し、直線

$$GB^2 = aN_1 + b \quad (3)$$

でフィッティングを行い、 a と b を算出する。ここで、溶媒の分子数密度 N_2 は溶質の分子数密度 N_1 をはるかに上回っており、 N_2 は変化しないと仮定した。式(2)と(3)より溶質の $\beta(\beta_1)$ は、

$$\beta_1 = \beta_2 \sqrt{aN_2/b} \quad (4)$$

となり、溶媒の $\beta(\beta_2)$ がわかっているならば β_1 を求めることができる。このように、HRS 法は EFISH 法やソルバトクロミック法に比べ β の算出が簡便であり、また、EFISH 法のように測定時に電場を印加する必要がないため、イオン性や分極のない分子の β を求めることも可能である。

図 2(a)には、筆者らの実験結果として、イオン性化合物であるシアノスチルバゾリウム トルエンスルホン酸塩を溶質として、メタノール (MeOH) 中で測定した HRS 強度のレーザー強度に対するプロットおよび式(1)による 2 次のフィッティングカーブを示した。図 2(b)はフィッティングより得られた 2 次係数 GB^2 の溶質濃度依存性であり、これにより式(3)の係数が決定される。MeOH の β 値としては既知の 0.69×10^{-30} esu²⁾ を用い、式(4)からこの化合物の β 値は 110×10^{-30} esu と算出された⁸⁾。

HRS 法は、それ以前は評価不可能であったものを含め、様々な有機・高分子化合物の β の評価に利用されてきているが、一方では、この方法において、いくつかの注意すべき点も指摘されている。まず、HRS 光が測定試料の吸収にかかる場合、HRS が部分的に試料に吸収されたり⁶⁾、2 光子蛍光が発生したりする⁷⁾ ことがある。吸収された HRS 光強度の補正は、セルの形状などを考慮することで可能となるが、2 光子蛍光が発生した場合は、その厳密な補正は不可能である。HRS が試料の吸収にかからないところまで、入射波長を長波長側へシフトさせることが唯一の解決法であり、Nd:YAG レーザーに OPO を組み合わせた光源を用いる測定も行われている。また、試料溶液の濃度への配慮も重要である。溶液濃度範囲を大きく変えたとき、式(3)で示される直線が得られなくなる場合があることはすでに報告されている^{8,9)}。この場合、低濃度において求められた β は、高濃度で求められる値より大きくなった。これは濃い濃度の溶液では、溶質分子同士の相互作用が強く表れ

た結果と考えられる。そのような相互作用を排除した β を求めるのであれば、HRS 信号が検出可能な低濃度範囲で測定を行うべきである。さらに、HRS 法により得られた β 値は溶媒の極性の影響を顕著に受けたものであり、分子固有値としての真空中の β とは異なることも理解しておく必要がある。誘電率が大きく異なる数種の溶媒に可溶性化合物の場合には、溶媒の極性を補正する手法も提案されている¹⁰⁾。

2. 2次非線形光学用高性能分子種的设计

2次非線形光学特性を示す高性能分子として、広く検討されてきた分子種は、電子供与基 (D:ドナー) および電子受容基 (A:アクセプター) を有する DA 置換共

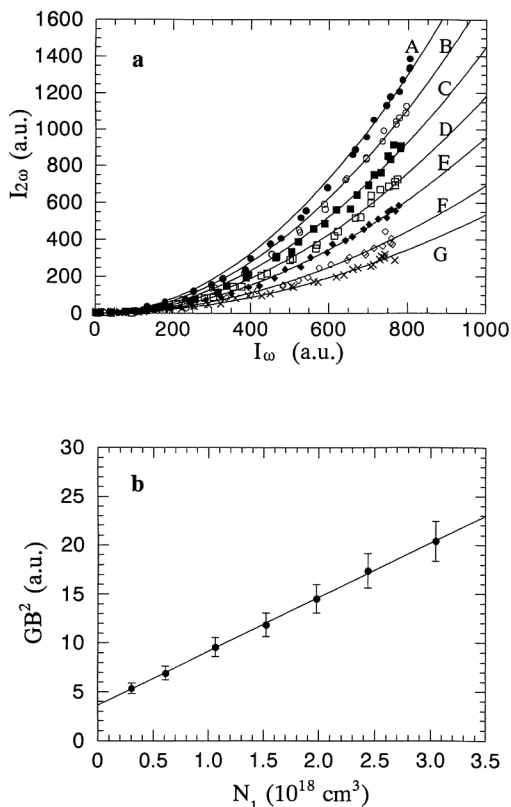


図2 a)種々の濃度のシアノスチルバゾリウムカートルエンスルホン酸塩 (CNST) のメタノール溶液における2次散乱光強度 (532 nm) の入射光 (1064 nm) 強度依存性。CNST 濃度 (10^{18} cm^{-3}): A, 3.05; B, 2.45; C, 1.98; D, 1.52; E, 1.07; F, 0.61; G, 0.30。図中の曲線は、本文式(1)による2次のフィッティングカーブ。b) フィッティングにより求めた2次係数 GB^2 の濃度依存性である。本文式(3)の1次式に従っており、その傾きと切片から本文式(4)により β 値を求めることができる。

役分子である。このような分子の β は、簡便には基底状態と第一励起状態の間での電荷移動 (CT) によるものとして、2単位モデル¹¹⁾で式(5)のように表されている。

$$\beta = -\frac{e^3}{2\hbar} \frac{\Delta\mu\omega_{eg}^2\mu_{eg}^2}{(\omega_{eg}^2 - \omega^2)(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)} \quad (5)$$

ここで、 $\Delta\mu$ は第一励起状態の双極子モーメント (μ_e) と基底状態の双極子モーメント (μ_g) との差、 μ_{eg} はこの2つの状態の間の遷移モーメント、 ω_{eg} 、 ω はそれぞれ第一励起状態と基底状態間のエネルギー差および入射光のエネルギーである。 ω または 2ω が ω_{eg} に近くなると共鳴効果が生じ、 β は急激に増大する。上式から非共鳴状態で β を大きくするためには、 $\Delta\mu$ と μ_{eg} を大きくすればよいことがわかる。共役鎖を長くしたり、共役鎖を挟み込む位置に強いドナー、アクセプターを導入したりするような分子設計は β の増大をもたらすが、その反面カットオフ波長が長波長化し、波長変換用材料としては適さなくなる。

筆者らは、10年ほど前に、カートルエンスルホン酸スチルバゾリウム系イオン性色素が2次非線形光学結晶として優れた性能を示すことを見出していた^{12,13)}。HRS法が報告された近年、これらイオン性化合物の β の実測^{8,14)} および半経験的な分子軌道法 (PM3)¹⁵⁾ による計算¹⁶⁾ を行い、対応する中性種として、すでに EFISH 法により β が評価されているニトロスチルベン誘導体¹⁷⁾ と比較検討した結果、以下に述べるように、イオンは2次非線形光学用分子種としてブレイクスルー的高性能を有することが明らかになった。検討した誘導体の化学構造を図3に示す。2つ系の化合物の $\beta_0(\omega=0)$ の実測値と計算値の間には一次の相関関係があり、両者の信頼度が確認できた。図4にこれらの化合物の β_0 の計算値

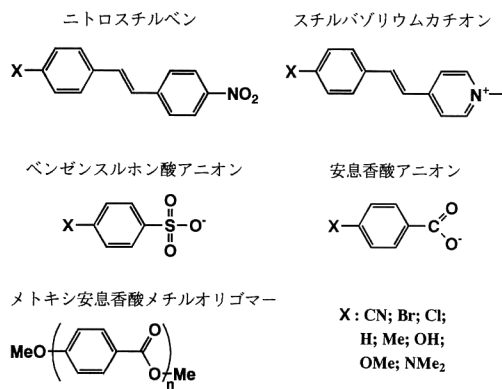


図3 2次非線形光学用分子の構造式。

($\beta_{0,calc}$)と吸収極大の測定値 (λ_{max})との関係を示す。同図から、 λ_{max} が同じ場合には、ニトロスチルベン系に比べスチルバゾリウム系の方が、4倍以上大きな β を有することがわかる。計算結果から、ピリジニウム環が強い電子吸引基として働いていることが明らかになり、また表1に示したように、これらのカチオンはニトロスチルベンのような中性分子と異なり、図5に示したような大きな μ_g と小さいあるいは方向反転した μ_e をもっていることも明らかとなった。したがって、同様な π 共役系をもつ中性分子誘導体と比べて $\Delta\mu$ が大きくなっていることが、 β の増大に貢献していることが、2準位モデルに基づき推論できた。

ついで、アニオン系についても同様の検討を行った結果、ベンゼンスルホン酸アニオン^{14,18)}や安息香酸アニオン¹⁹⁾などの簡単な分子種でも、かなりの大きさの β

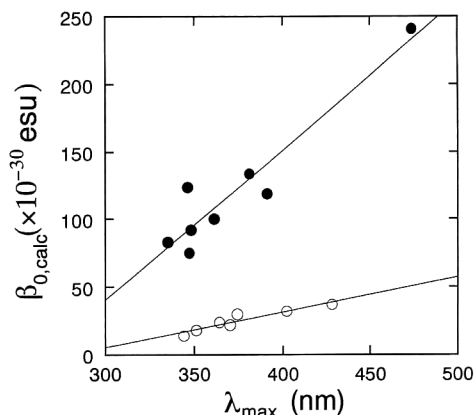


図4 スチルバゾリウム誘導体の分子軌道による計算値 ($\beta_{0,calc}$)とメタノール中での吸収極大の測定値 (λ_{max})との関係(●)およびニトロスチルベン誘導体における $\beta_{0,calc}$ と1,4-ジオキサン中での λ_{max} との関係(○)。

表1 ニトロスチルベンおよびスチルバゾリウムカチオン誘導体の $\Delta\mu$, μ_{eg} , β_0 の計算値および ω_{eg} と β_0 の測定値。

| | 置換基 -X | $\Delta\mu$ (Debye) | μ_{eg} (Debye) | $\omega_{eg,expt}$ (eV) | $\beta_{0,calc}$ ($\times 10^{-30}$ esu) | $\beta_{0,expt}$ ($\times 10^{-30}$ esu) |
|--------------|------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|--|--|
| ニトロスチルベン | Br | -2.33 | 11.07 | 3.60 | 14 | 12 |
| | H | -1.75 | 10.37 | 3.59 | 13 | 9.3 |
| | Me | -4.67 | 11.20 | 3.53 | 18 | 13 |
| | OH | -6.15 | 11.34 | 3.35 | 22 | 14 |
| | OMe | -5.76 | 11.32 | 3.41 | 24 | 23 |
| | NMe ₂ | -9.83 | 11.47 | 2.90 | 37 | 55 |
| スチルバゾリウムカチオン | CN | -9.89 | 11.58 | 3.70 | 83 | 60 |
| | Br | -11.23 | 10.83 | 3.56 | 92 | 160 |
| | Cl | -13.64 | 10.90 | 3.58 | 124 | 150 |
| | H | -9.01 | 11.68 | 3.57 | 75 | 100 |
| | Me | -9.98 | 12.06 | 3.43 | 100 | 130 |
| | OH | -10.19 | 12.50 | 3.17 | 119 | 160 |
| | OMe | -10.89 | 12.60 | 3.25 | 134 | 150 |
| | NMe ₂ | -14.22 | 13.93 | 2.62 | 241 | 370 |

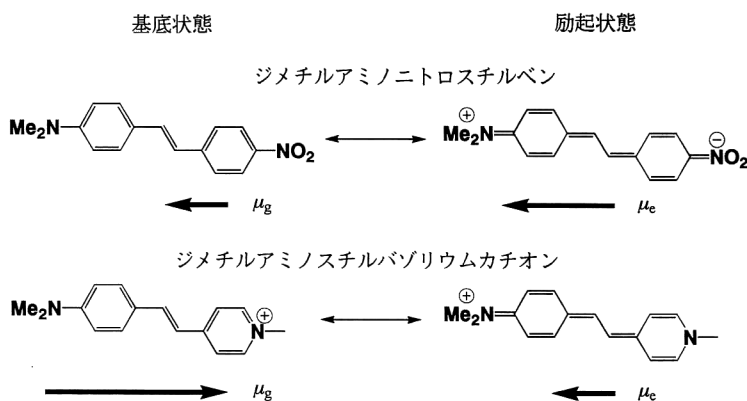


図5 ジメチルアミノニトロスチルベンとジメチルアミノスチルバゾリウムカチオンの共鳴構造および基底状態と励起状態の双極子モーメントの向き。

値を有することが明らかになった。例えば、*p*-トルエンスルホン酸アニオンは吸収端が 300 nm 未満であるにもかかわらず、典型的な DA 型分子で、可視域まで吸収が及んでいるために黄色を呈する *p*-ニトロアニリンの 2/3 程度の β を有している¹⁸⁾。

一方、検討した安息香酸系のなかで唯一中性エステル種の方が大きな β を有することがわかった 4-メトキシ置換体については、直鎖状オリゴマーにすることによる高性能化を試みた。図 6 に高性能化の設計概念を示す²⁰⁾。短い吸収端かつ比較的大きな β をもつ分子構造ユニットを、図 6(d) のようにお互いに共役させることなくかつ直線的に繋げた場合、その吸収の長波長シフトは起こらないにもかかわらず、 μ と β はそれぞれがユニット数 n の増加に従って n 倍となるため、 $\mu\beta$ 値は n^2 倍になる。分子が完全に独立配向している場合 (図 6(b)) や 90° に繋いだ場合 (図 6(c)) には、 $\mu\beta$ は n 個の分子ユニットで n 倍にしかならないことから、オリゴマー化することで $\mu\beta$ はさらに n 倍に高めうることをわかる。 $\mu\beta$ の増加は、ポリマー中のポーリング

効果を増大させることから、吸収の長波長シフトと β 値との trade-off を打ち破る新しい設計指針のひとつとして期待される。図 7 には、実際に合成されたオリゴマーの吸収スペクトルを示した。単量体に比べ二量体、三量体の吸収端は若干長波長側へシフトしているが、それでも約 300 nm に留まっている。一方、表 2 に示したとおり、HRS によるメタノール中の β_{expt} 、および計算による $\mu_{\text{g,calc}}$ と $\beta_{0,\text{calc}}$ は n の増大に従っておおよそ n 倍に増加しており、したがって、 $\mu\beta$ は上記の設計概念どおりに約 n^2 倍で増加することがわかった。

本稿では、新しくかつ簡便な 2 次分子超分極率評価法として HRS 法を紹介し、その実際の測定例として、筆者らが研究を行っている 2 次非線形光学用的高性能分子種の設計について述べた。分子軌道計算による裏付けを含め、イオン性芳香族化合物が中性分子種に比べて、透明性と β の大きさに本質的に有利なこと、また、安息香酸エステルオリゴマーで示されたように、非線形光学活性基を共役させることなく剛直にかつ直線的に連結す

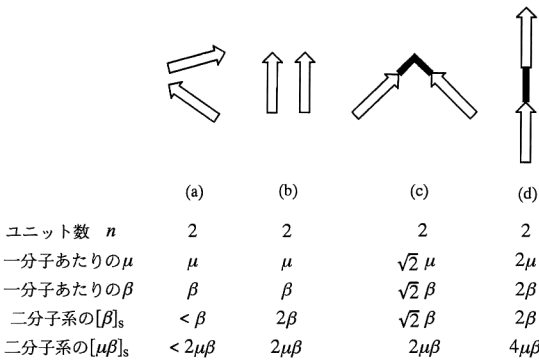


図 6 2 次非線形光学ユニットの連結による特性最適化の概念図。a) ランダム配置した 2 つのユニット, b) 配向された 2 つのユニット, c) 2 つのユニットによって構成した Δ 型分子, d) 2 つのユニットによって構成した線形分子。c) と d) では 2 つの分子ユニットが共役しない状態で連結されている。

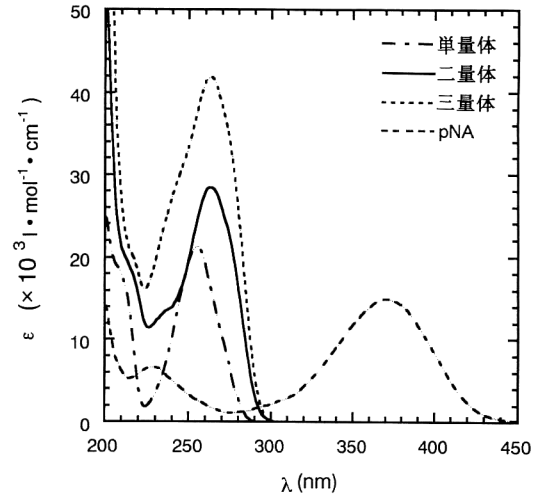


図 7 メタノール中のメトキシ安息香酸メチルエステルおよびそのオリゴマーの吸収スペクトル。

表 2 安息香酸エステルのオリゴマーおよび *p*-ニトロアニリンの基底状態の双極子モーメント μ_{g} および β_0 の計算値ならびに 1064 nm での β 、吸収極大、吸収端、モル吸光係数の実測値。

| 化合物 | $\mu_{\text{g,calc}}$ (Debye) | $\beta_{0,\text{calc}}$ ($\times 10^{-30}$ esu) | β_{expt} ($\times 10^{-30}$ esu) | λ_{max} (nm) | λ_{cutoff} (nm) | ϵ_{max} ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) |
|-----|----------------------------------|---|---|--------------------------------|-----------------------------------|---|
| 単量体 | 1.9 | 3.9 | 22 | 255 | 299 | 21300 |
| 二量体 | 4.0 | 8.8 | 49 | 263 | 301 | 28400 |
| 三量体 | 5.6 | 11.5 | 71 | 263 | 302 | 41900 |
| pNA | 6.6 | 39 | 39 | 371 | 473 | 15000 |

ることでも、透明かつ高性能なポーリングに有利な分子種が得られることを明らかにできた。イオン性分子種は、高融点、高硬度であることも実用上重要な点であり、今後はこれらの分子種を2次活性の単結晶化および高分子複合化することで、一刻も早く材料の実現を図る所存である。最後に、本稿でまったく触れなかった分子の線形分極率 α と三次の超分極率 γ の評価については、文献^{17,21)}を参照いただきたい。

文 献

- 1) P. N. Prasad and D. J. Williams: *Introduction to Non-linear Optical Effects in Molecules and Polymers* (Wiley, New York, 1991).
- 2) K. Clays and A. Persoons: "Hyper-Rayleigh scattering in solution," *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 2980-2983.
- 3) D. R. Kanis, M. A. Ratner and T. J. Marks: "Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects," *Chem. Rev.*, **94** (1994) 195-242.
- 4) B. F. Levin and C. G. Bethea: "Second and third order hyperpolarizabilities of organic molecules," *J. Chem. Phys.*, **63** (1975) 2666-2682.
- 5) M. S. Paley, J. M. Harris, H. Looser, J. C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. Jundt and R. J. Twieg: "A solvatochromic method for determining second-order polarizabilities of organic molecules," *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 3774-3778.
- 6) K. Clays and A. Persoons: "Hyper-Rayleigh scattering in solution," *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1992) 3285-3289.
- 7) M. C. Flipse, R. de Jonge, R. H. Woudenberg, A. W. Marsman, C. A. van Walree and L. W. Jenneskens: "The determination of first hyperpolarizabilities β using hyper-Rayleigh scattering: a caveat," *Chem. Phys. Lett.*, **245** (1995) 297-303.
- 8) X. -M. Duan, S. Okada, H. Nakanishi, A. Watanabe, M. Matsuda, K. Clays, A. Persoons and H. Matsuda: "Evaluation of $|\beta|$ of stilbazolium *p*-toluenesulfonates by hyper-Rayleigh scattering method," *Proc. SPIE*, **2143** (1994) 41-50.
- 9) M. A. Pauley, H. -W. Duan, C. H. Wang and A. K. -Y. Jen: "Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference," *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 7821-7829.
- 10) K. Clays, A. Persoons and L. De Maeyer: "Hyper-Rayleigh scattering in solution," *Adv. Chem. Phys.*, **85** (1994) 455-498.
- 11) J. L. Oudar and D. S. Chemla: "Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment," *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 2664-2668.
- 12) H. Nakanishi, H. Matsuda, S. Okada and M. Kato: "Organic and polymeric ion complexes for nonlinear optics," *Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials*, **1** (1989) pp. 97-104.
- 13) S. Okada, A. Masaki, H. Matsuda, H. Nakanishi, M. Kato, R. Muramatsu and M. Otsuka: "Synthesis and crystal structure of a novel organic ion-complex crystal for second-order nonlinear optics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) 1112-1115.
- 14) X. -M. Duan, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda and H. Nakanishi: "Second-order hyperpolarizabilities of organic ionic species," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267** (1995) 89-94.
- 15) H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart and K. M. Dieter: "Calculation of the nonlinear optical properties of molecules," *J. Comput. Chem.*, **11** (1990) 82-87.
- 16) X. -M. Duan, H. Konami, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda and H. Nakanishi: "Second-order hyperpolarizabilities of stilbazolium cations studied by semiempirical method," *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 17780-17785.
- 17) L. -T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken and S. R. Marder: "Experimental investigation of organic molecular nonlinear optical polarizabilities 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives," *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 10631-10643.
- 18) X. -M. Duan, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda and H. Nakanishi: "Comparatively large second-order hyperpolarizability of aromatic sulfonate anion with short cutoff wavelength," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) L1559-L1561.
- 19) X. -M. Duan, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda and H. Nakanishi: "Comparatively large second-order hyperpolarizability of aromatic anion with short cutoff wavelength," *Nonlinear Opt.*, **15** (1996) 119-126.
- 20) X. -M. Duan, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda and H. Nakanishi: "Organic species with short cutoff wavelength and large second-order hyperpolarizability," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **280** (1996) 1-10.
- 21) F. Kajzar: "Cubic susceptibility of organic molecules in solution," *Nonlinear Optical Effects in Polymers, NATO ASI Series. Series E: Applied Sciences; Vol. 162*, eds. J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad and D. Ulrich (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989) pp. 225-245.

(1996年11月13日受理)