

電荷移動錯体および金属錯体 LB 膜の非線形光学特性

川 俣 純・中村 貴義

イオン化電位が比較的小さく、電子供与体（ドナー；D）として働く分子と、電子親和力が比較的大きく、電子受容体（アクセプター；A）として働く分子を混合すると、D から A へ電子が部分的に移動することにより生ずる結合力により、電荷移動（CT）錯体と呼ばれる分子化合物が形成される。CT 錯体が形成されると、構成分子単体の場合では見られなかった新たな電子励起状態が出現する。それに起因して、光学的、電気的、磁気的性質などにおいて、物性の観点から興味深い性質を示す例が数多く報告されている¹⁾。特に、導電性のある CT 錯体は、通常の金属に比べて電子相関および電子格子相互作用が強く、また次元性の低い伝導体である。このため、通常の金属では見られない多くの新規な物理現象が見出されている。一方、遷移金属と有機物による配位子からなる金属錯体も、配位子から中心金属への電荷移動（ligand-to-metal charge transfer: LMCT）、あるいは、中心金属から配位子への電荷移動（metal-to-ligand charge transfer: MLCT）に起因して、中心金属や配位子単体には見られない電子状態が発現し、電荷移動錯体と同様、さまざまな興味深い物性を示す。

これら錯体の伝導性・磁性に関しては、分子構造や結晶構造と物性測定の対比から、分子および結晶の設計指針が導かれ、所望の物性をもった材料を設計することがある程度まで可能となっている¹⁾。一方、錯体の光物性、特に非線形光学特性に関する実験的研究は少なく、いまだ実験データの蓄積に立脚した明確な材料設計指針が提示されるには至っていない。その主たる理由は、通常用いられる非線形光学定数評価法が要求する、オプティカル・フラットな

表面を伴った単結晶や薄膜を錯体で作製することに多大な努力が必要であるためである。したがって、非線形光学定数の測定が行われた例は、たまたま良質な表面を伴った試料が得られた物質か、試料成形が不要ではあるものの求められた定数に発生する誤差が数桁に及ぶこともある Kurtz らの提案した粉末法²⁾に依るものに限られてきたのである。

数少ない実験の中で、いくつかの電荷移動錯体あるいは遷移金属錯体の非線形光学定数が、代表的な単一化合物の非線形光学定数より大きい例も報告されている³⁾。このことは、錯体が潜在的に大きな非線形光学定数をもつ可能性を示唆している。加えて、錯体の特徴ともいえる CT 相互作用に起因する非線形光学効果はきわめて大きいとの理論的予測もある⁴⁾。さらに、先に述べたように、錯体には通常の単一有機化合物には見られないさまざまな物性が発現するため、たとえば導電性や磁性など他の機能と、高い光学的非線形性を併せもつことにより実現する、新たな機能をもった材料群を創製できる可能性が秘められている。以上の事情から、錯体の非線形光学特性の実験的研究には大きな関心が寄せられている。特に、導電性材料や磁性材料の材料設計と同様に、非線形光学特性にすぐれた材料を効率よく得るための分子設計指針を導き出すことが渴望されている。そのためには、多くの錯体に対して、分子構造の変化に伴う非線形光学定数の変化を系統的に調査することが不可欠である。

われわれは、これまで測定法・試料成形の両方の問題から困難が生じていた錯体の非線形光学挙動の実験的観測を容易なものとし、多くの錯体について非線形光学定数を評価すべく、2つのアプローチによる研究を進めている。ひとつは、錯体の粉末結晶を用いても、従前からの単結晶を用いた手法と遜色のない高い精度で非線形定数評価ができ

北海道大学電子科学研究所（〒060-0812 札幌市北区北12条西6丁目）
E-mail: kawamata@imd.es.hokudai.ac.jp

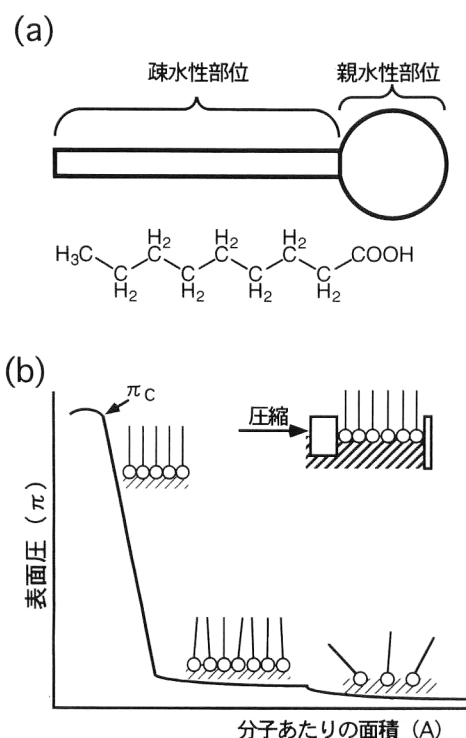


図1 両親媒性分子 (a) と、 π - A 曲線 (b) の模式図。

る新しい手法の開拓に関する研究⁵⁾である。錯体を合成した際に得られる試料の性状は、多くの場合粉末結晶である。したがって、粉末結晶で非線形光学定数が正確に評価できれば、試料成形の手間を必要とせず研究の効率を上げることが可能となる。もうひとつは従前からの確立した非線形光学定数評価手法をそのまま適用できる試料を得るという観点から、良質な Langmuir-Blodgett (LB) 膜を作製し、得られた LB 膜の光学的非線形性を調査する研究である⁶⁾。この解説では、後者の研究の現状について紹介する。

1. LB 膜 とは

両親媒性の分子 (図1(a)) を揮発性の有機溶媒に溶かして水面に散布すると、水の大きな表面張力によって有機溶媒は水面に急速に広がった後に揮発し、両親媒性分子が水面上に取り残される。その分子は親水性部位が水面に接し、疎水性部位を空中に突き出した配向を取り、水面に単分子層が形成される。この水面の面積を、バリア (可動性隔壁) を動かすことで狭めていき、水面の表面張力の変化を測定する。ここで、純水の表面張力 V_w と膜で覆われた水面の表面張力 V の差 π を表面圧と呼び次式で与えられる。

$$\pi = V_w - V$$

この量は水面上に並んだ分子の分子間の反発を示してい

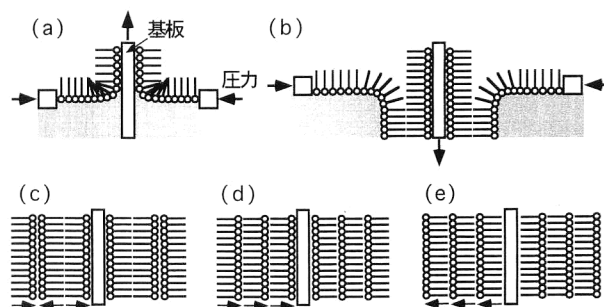


図2 垂直浸漬法の累積方法と膜構造。(a) 基板の上昇時、(b) 基板の下降時、(c) Y型膜、(d) Z型膜、(e) X型膜。(c)~(e) における矢印は、個々の両親媒性分子に疎水性部位方向から親水性部位方向に分子内電荷移動があると仮定した際の、各層の電荷の偏りを模式的に表している。

る。両親媒性分子が水面で占める面積 (A) は、水面に散布された分子数と水面の面積から求めることができる。温度一定で横軸に A 、縦軸に π をプロットしたグラフは π - A 曲線と呼ばれる (図1(b))。これは3次元における P - V 曲線に相当し、理想的には膜の等温状態図を与える。この π - A 曲線から水面上での分子の膜形成や配向の状態、相転移の有無などの情報を得ることができる。 π - A 曲線を注意深く観測しながら膜を圧縮していくと、表面圧が急激に上昇する現象が見られる。このとき固体膜が形成されている。さらに圧縮を続けると、ある圧力を境に今度は表面圧の上昇は止まるかもしくは減少に転ずる。この圧力を崩壊圧 (π_c) と呼び、単分子膜が過圧縮により壊れ、三次元的微結晶や液滴が形成されたことを示唆している。

さて、固体膜は、垂直浸漬法 (vertical dipping method)、あるいは水平付着法 (horizontal lifting method) などの方法で、固体基板上に移行させ、累積することができる。こうして作製した膜を LB 膜と呼ぶ。

垂直浸漬法には、基板が下降するときのみ単分子膜が移行した X 型累積、上昇時・下降時両方で単分子膜が移行した Y 型累積、基板上昇のときのみ単分子膜が移行した Z 型累積の3種の累積様式がある。単一物質を累積した場合、できあがった膜は、それぞれ X 型、Y 型、Z 型と呼ばれる (図2)。親水性部位の極性が弱い場合には X 型や Z 型の LB 膜が希に形成されるが、通常垂直浸漬法で得られる LB 膜は、head-to-head と tail-to-tail の順番で一層ごとに分子の向きが異なる Y 型の膜である。

図2(c)~(e) に付した矢印は、個々の両親媒性分子に疎水性部位側から親水性部位側に分子内電荷移動の方向 (CT 軸) があると仮定した場合の、各層の電荷の偏りを模式的に表している。図2(c) に示した Y 型の膜では一層ごとに CT 軸の向きが反転しているのに対し、図2(d), (e) の Z・X 型の膜では、基板の片側だけを見れば

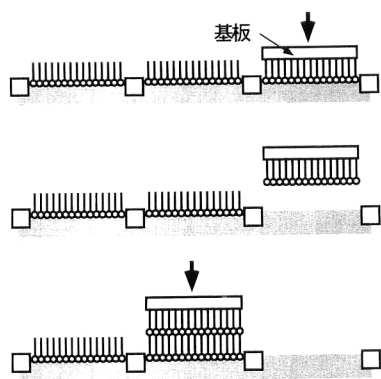


図3 水平付着法の累積方法。

CT 軸の方向が完全に揃っている。基板の中心には基板と平行な鏡映面が生じているが、LB 膜を作製するために用いる基板の厚さは 1 mm 程度と光の波長に比べて十分厚いため、基板の裏側と表側それぞれからの光第二高調波発生 (SHG) を、重ね合わせとして観測することが期待できる。

水平付着法は、一定の圧力に制御された固体膜の上に疎水性処理を施した基板を水平に接触し、膜をそのまま基板に付着させる方法である (図3)。水平付着法は、垂直浸漬法のように累積時に膜の流動が伴わないため、水面上に発生した単分子膜中の分子配列や充填状態が垂直浸漬法よりも保たれたまま基板上に移行できる。加えて、この方法で得られた膜は、累積した際に膜内の分子の配向が head-to-tail に揃った X 型の膜となるため、多層膜を形成した際にも SHG が期待できる。

実際の錯体結晶においては、それぞれの構成分子 (もしくは分子対) の CT 軸が反平行に配列することで、結晶全体としてはおのおの D・A 対の電荷の偏りを打ち消すように配列するのが一般的なため、二次的非線形光学効果は発現しないことが多い。しかるに、水平付着法で得られる LB 膜では、分子の再配列が起こらなければ、D・A 対の配列が一方に揃った、対称中心をもたない系が実現できる。二次的非線形光学応答は、他の 3 階のテンソル量で示される現象と同様、結晶中での分子配列に非常に敏感である。したがって、われわれが目的としている、物質の変化に対する二次非線形光学定数の変化に関する系統的な調査を行う対象として、分子配列を概ね固定できる LB 膜の利用は非常に好都合である。

2. SHG の観測

メーカーフリンジ法⁷⁾は、SHG 定数 $\chi_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ の測定に広く用いられている手法のひとつである。

(a) 平行平板、または、(b) ウエッジ (楔) 型の試料

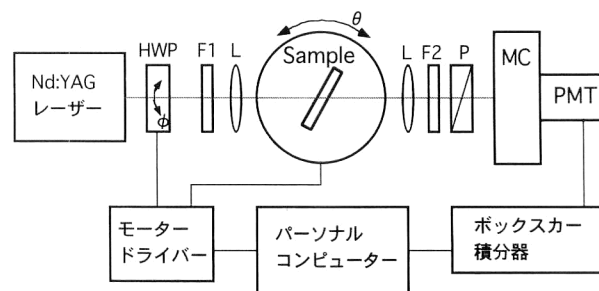


図4 SHG 測定装置。HWP は半波長板、F1 は赤外透過フィルター、F2 は赤外吸収フィルター、P は検光子、L はレンズ、MC は分光器、PMT は光電子増倍管をそれぞれ表している。

を用意し、(a) では入射光に垂直な軸のまわりに試料を回転し、(b) では入射光に垂直に試料を平行移動することで、入射光 P_ω が試料を通過する長さ l を変えたとき、外部に発生する SHG 光 $P_{2\omega}$ の変化を測定する。 $P_{2\omega}$ は次式で与えられる。

$$P_{2\omega} = A \cdot B \cdot \omega^2 \cdot \chi_{ijk}^2 \cdot P_\omega^2 \cdot l^2 [(\sin^2 \psi) / \psi^2],$$

$$\psi = \pi l / 2l_c,$$

$$l_c = \pi / (4|n_{2\omega} - n_\omega|)$$

ここで A, B は $\omega, 2\omega$ における屈折率 $n_\omega, n_{2\omega}$ に依存した定数である。絶対測定による χ_{ijk} の値の正確な決定は難しいので、通常は標準試料に対する相対測定を行う。

われわれの研究室では、厚さ 1 mm の熔融石英 (SHG 不活性) の基板に移行した LB 膜に対し、回転法メーカーフリンジ測定に用いるものと同じ光学系を用いて干渉フリンジパターンの測定[†]を行っている。装置の概略を図4に示した。

励起光源には CW-Q スイッチ Nd:YAG レーザー (波長: 1.06 μm と 1.32 μm , 繰り返し: 1 kHz 程度, パルス幅: 100 ns), あるいはフラッシュランプ励起 Nd:YAG レーザー (波長: 1.06 μm , 繰り返し: 20 Hz, パルス幅: 8 ns) を試料に応じて使い分けている。一般には前者を用いた測定のほうがモードがよく高繰り返しなため S/N 比にすぐれるが、錯体 LB 膜の測定では後者のほうが平均パワーを低く抑えられるため試料にダメージを与えることが少なく、良好な結果が得られることが多い。検出には光電子増倍管を用い、ボックスカー積分器で出力を積算している。レーザー光の試料への入射角を変えるために

[†] LB 膜の厚さ (通常数 nm 程度) は、試料のコヒーレンス長 (通常数 μm 程度) に比べて十分薄いため、ここで観測される SHG 光の干渉パターンはメーカーフリンジパターンにおける干渉パターンとは起源を異にする。詳しくは、D. Lupo, W. Prass, U. Scheunemann, A. Laschewsky, H. Ringsdorf and I. Ledoux: "Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett monolayers of stilbazium salt and phenylhydrazone dyes," J. Opt. Soc. Am., 5 (1988) 300-308 を参照。

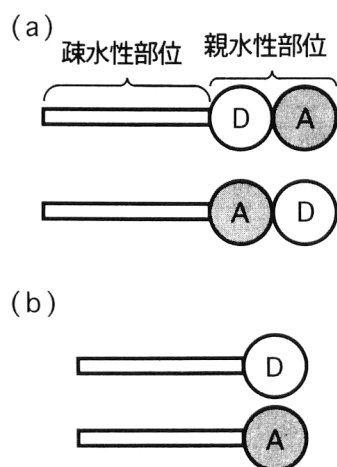


図5 電荷移動錯体LB膜の構成分子の様式。(a) semi-amphiphilic な系, (b) D・A 双方が両親媒性の場合。

試料を回転させる微動回転ステージに加え, 入射光側の光学系には微動回転偏光子ホルダーに装着した半波長板を挿入し, 入射光の偏光を回転した際のSHGの強度変化を測定できるようにしている。

3. CT 錯体 LB 膜

一般に, CT 錯体 LB 膜を構成する D・A 対の様式としては, 疎水性部位をもつ D (A) に疎水性部位をもたない A (D) が静電的に結合し, 全体として両親媒性を示す (semi-amphiphilic) 系 (図5(a)), D・A 双方が両親媒性物質で疎水性部位をもつ系 (図5(b)) の2通りが考えられる。

前者を水平付着法により累積すれば, 対称中心をもたない分子配列となる X 型 LB 膜が得られる (図6(a))。また, D・A 双方とも両親媒性の物質の場合でも, D と A を交互に累積したヘテロ Y 型膜 (図6(b)) は全体として対称中心がないため, SHG 活性な膜となる。一方, semi-amphiphilic な CT 錯体 (図6(c)) や両親媒性物質の混合物の垂直浸漬法による Y 型膜 (図6(d)) などは, 対象中心のある分子配列となるため, SHG 活性にはならない。

対称中心のない X 型や Z 型の膜は, 熱力学的に安定な Y 型膜に再配列を起こすことが多い。このことは, これまで CT 錯体 LB 膜の非線形光学定数の測定を妨げてきた大きな要因のひとつとなってきた。われわれは, 表面圧などの注意深い観察はもちろん, 疎水性部位と親水性部位の体積のバランス, D あるいは A 部分への疎水基の導入箇所などに関し, 多くの経験の蓄積に基づく緻密な分子設計や D・A 対以外の部分の幾何学的な分子形状の制御を通じて, 所望の D・A 対を含む安定な LB 膜の作製を試みている。

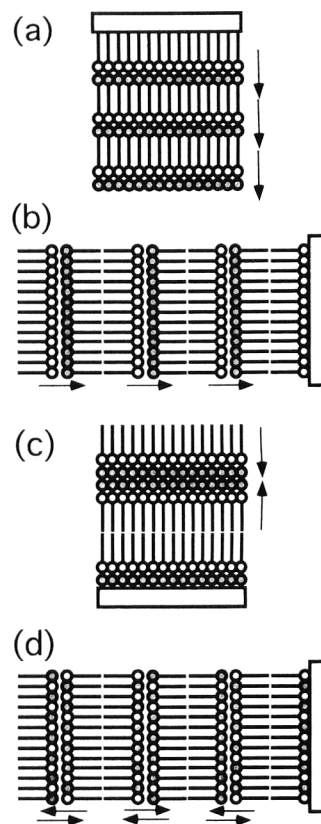


図6 SHG活性となる電荷移動錯体LB膜の累積構造((a), (b))と, SHG活性とはならない電荷移動錯体LB膜の累積構造((c), (d))の例。図中白丸はドナー性親水部位を, グレーの丸はアクセプター性親水部位を模式的に表している。各層間の電荷移動の向きを矢印で表している。(a), (b)では電荷移動の向きが一方に揃っているが, (c)では電荷移動の向きが層ごとに反転している。(d)には単一の層内にも逆方向の電荷移動がある。

CT 錯体 LB 膜の SHG 測定結果の一例として, 水平付着法で作製した (OMTTF) (C_{10} TCNQ) 単分子膜 (semi-amphiphilic な系) の干渉フリンジパターンを図7に示した。このパターンは入射側, 高調波側とも p 偏光で測定した例で, χ_{zzz} を起源とする明瞭なフリンジが観測されている。膜の経時変化を調べるために, 製膜の翌日, 翌週にも同じ膜の SHG 挙動を調査したが, 膜から観測された SHG 強度と水晶単結晶の d_{11} による SHG 強度との比に変化は認められなかった。このことは, 作製した LB 膜が熱的構造緩和に対して安定であるということを示唆している。

CT 錯体 LB 膜の干渉フリンジ測定は, まだ着手したばかりで多くのデータを蓄積するには至っていないが, 種々の CT 錯体 LB 膜を用いた干渉フリンジ測定が順調に進んでいる。本研究の進行により, 分子構造の変化や電荷移動量など CT 錯体の素性の変化と二次非線形光学定数との間関係付けが可能になり, 近い将来, 非線形光学定数の大

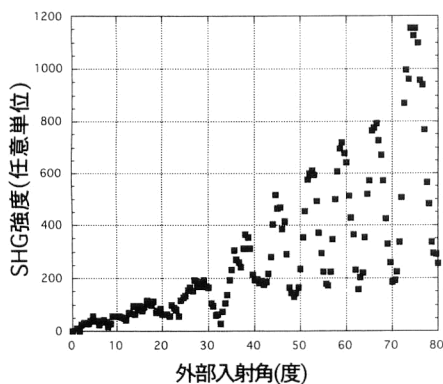
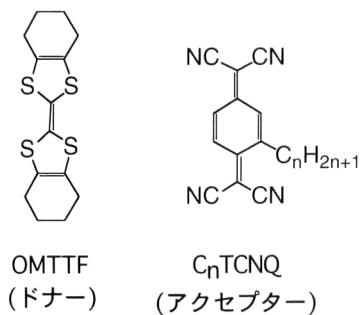


図7 電荷移動錯体単分子膜のSHG測定例。OMTTF (ドナー)・ C_{10} TCNQ (両親媒性アクセプター)の構造式と、その干渉フリンジ測定結果。入射光, SH光ともにp偏光。

きなCT錯体を得るための分子設計指針が導けるものと考えている。

4. 粘土-金属錯体LB膜

金属錯体のLB膜も、原理的には一般のLB膜と同様に作製できる。しかし、金属錯体の場合においても多くのLB膜は機械的・熱力学的に不安定で、非線形光学定数の評価はしばしば困難を伴ってきた。

粘土鉱物がイオン性分子や極性分子と混ざるだけで自発的に分子を層間に取り込み、層間化合物を形成することはよく知られている。得られた化合物は、二次元周期性を有する無機・有機ハイブリッド材料としてさまざまな応用がなされていることは周知の事実である。山岸らは、粘土単一層の上に金属錯体のLB膜を載せることで、安定かつ堅牢な金属錯体LB膜を作製した⁸⁾。われわれはそのLB膜の非線形光学特性の検討を行っている。

粘土-金属錯体LB膜の製法を図8に示した。陽イオンの単分子膜を粘土の水分散液の上で形成すると、剝離した粘土層が静電気力によって膜に張り付き、その結果粘土単一層に裏打ちされた金属錯体の単分子膜が形成される。それを累積することで、LB膜が得られる。

SHG測定結果の一例として、水平付着法で作製した(モンモリロナイト)・ Δ -[Ru(4,7-diphenyl-1,10-phenan-

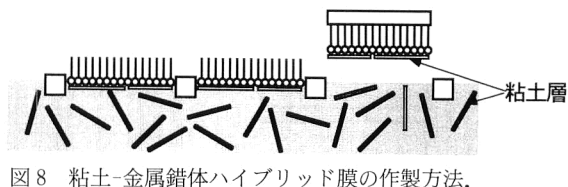


図8 粘土-金属錯体ハイブリッド膜の作製方法。

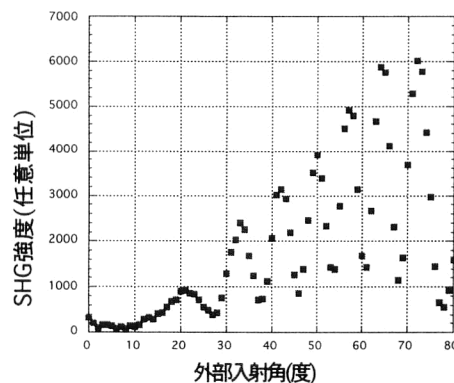
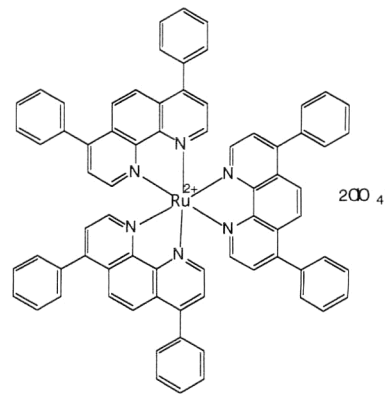


図9 粘土-金属錯体ハイブリッド膜のSHG測定例。用いた金属錯体[Ru(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)₃](ClO₄)₂の構造式と、そのモンモリロナイトとのハイブリッド膜の干渉フリンジ測定の結果。入射光, SH光ともにp偏光。

throline)₃](ClO₄)₂ハイブリッド単分子膜の干渉フリンジパターンを図9に示した。測定条件は先に示した(OMTTF)(C_{10} TCNQ)と同じである。この試料からも明瞭な干渉フリンジパターンが観測されている。垂直浸漬法で作製したZ型の単分子膜(基板の両側に膜が載っている)でのSHG強度は、水平付着法(基板の片側だけに膜が載っている)により作製した膜の4倍で、理論どおりの層数依存性が確認された。

粘土-金属錯体ハイブリッド膜に関しては、現在、SHG強度の粘土依存性、粘土濃度依存性、金属錯体の変化による強度変化などさまざまな試料に対しさまざまな観点から詳細な検討を加え、膜の構造ならびに構成物質の変化に対する非線形光学挙動の変化について解析しているところである。

本稿では、われわれが研究を進めている、LB膜を用いた電荷移動錯体や金属錯体の非線形光学特性の評価とその現況について解説した。冒頭にも述べたとおり、錯体は伝導性や磁性など、単一化合物では発現困難な種々の物性を呈するため、適切な分子設計を施せば、これらの機能を複合化した新たな機能材料を創製できる可能性を秘めた魅力的な材料である。これまでの錯体の物性研究は単結晶を中心に展開されてきた。しかし、錯体単結晶は、加工性に問題があるのみならず、与えられた物質の結晶構造の予言が事実上不可能な現状では、分子集合体としてのすぐれた機能・物性を引き出すには限界がある。一方LB膜は、分子自身もつ自己集積化能を利用した凝集状態であり、高度に制御された分子配列の制御と高い異方性が実現できる。加えて、薄膜化による高密度化が可能であるなど、応用上の観点からはLB膜のほうが単結晶材料よりも有利な点も多いだろう。

われわれの研究は、試料作製や測定条件に関するノウハウを蓄積した段階で、系統的なデータ収集はこれからである。しかし、これまで錯体LB膜の非線形光学測定を妨げてきた多くの問題を解決し、順調にデータが採集できるようになったので、近い将来、錯体による非線形光学材料の分子設計指針がある程度導けるものと考えている。

現在、研究遂行上最大の障害は、吸収のない波長域のレーザー光を照射しても、容易に破壊を受けてしまう錯体が少なくないことである。一方、熔融石英並の高い耐光損傷性をもつ錯体もまた存在する。今のところ、錯体の耐光損傷性に関する明確な情報が少なく、その予測は研究者の経験的勘に頼るところが大きいが、錯体の光破壊に関するメカニズムの解明と、それに立脚した耐光損傷性の予測も、錯体を用いた非線形光学素子実現に際しては不可欠なものと考えられる。この観点からの研究の必要性も痛感しているところである。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金、特定領域研究(A)「集積型金属錯体」の補助を受けて行った。粘土-金属錯体LB膜の研究は、北海道大学大学院・理学研究科、山岸皓彦教授・尾形雄一郎氏との共同研究である。非線形光学特性の測定に関しては、当研究所の井上久遠教授に数々の有用な助言とご指導をいただいた。加えて、京都大学大学院・理学研究科の斎藤軍治教授から電荷移動錯体の材料提供を受けている。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 日本化学会編： π 電子系有機固体；分子設計・電子物性（電荷とスピン）・応用，季刊化学総説，**35**（学会出版センター，1998）
- 2) S. K. Kurtz and T. T. Perry: "A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials," *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 3798-3813.
- 3) H. S. Nalwa: "Organic materials for third-order nonlinear optics," *Advanced Material*, **5** (1993) 341-358.
- 4) 十倉好紀：“有機非線形光学材料の新しい可能性”，日本化学会編：非線形光学のための有機材料，季刊化学総説，**15**（学会出版センター，1992）191-203.
- 5) J. Kawamata, M. Kiguchi, T. Nakamura and K. Inoue: "A new method for evaluating third-order nonlinear optical efficiency of powder crystals," *Nonlinear Optics*, **22** (1999) 349-352.
- 6) T. Konuma, T. Akutagawa, T. Yumoto, T. Nakamura, J. Kawamata, K. Inoue, T. Nakamura, H. Tachibana, M. Matsumoto, H. Ikegami, S. Horiuchi, H. Yamochi and G. Saito: "Charge-transfer interactions and non-linear optical properties of tetrathiafulvalene-based Langmuir-Blodgett films," *Thin Solid Films*, **327-329** (1998) 348-352.
- 7) J. Jerphagnon and S. K. Kurtz: "Maker fringes: A detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals," *J. Appl. Phys.*, **41** (1970) 1667-1681.
- 8) 山岸皓彦，梅村泰史，犬飼恵一，田村堅二：“粘土LB膜の製造とその機能性薄膜への応用”，スメクタイト研究会会報，**9** (1999) 23-41.

(1999年10月15日受理)