

低分子有機非線型光学材料

三井東圧化学株式会社総合研究所 林 豊治

Organic molecules for nonlinear optics

Toyoharu Hayashi
Central Research Laboratory
Mitsui-Toatsu Chemicals Corp., Ltd.

非線型光学材料としての有機化合物の主な特長としては①電子的過程であるため高速応答が可能である、②分子・結晶を設計することが可能であり、材料選択の幅が広く、高い非線型効果を達成できる、③デバイス化に際し、多様な形態を採りうる等の点が上げられる。

尿素単結晶の優れた非線型光学特性はよく知られている。MNA [1] は分子設計・結晶設計の手法に基づいて研究開発された低分子有機非線型材料の典型例である。現在、さらに広範囲の有機低分子化合物が研究されており、単結晶以外の材料形態や導波路化、更には三次非線型光学材料についても研究が行われるようになってきている。

有機低分子の非線型光学材料の研究の現在の主流はSHG、EO効果による光電場変調（ボッケルス効果）などの二次非線型効果である。本稿では1.有機低分子化合物の二次非線型光学特性、2.二次非線型光学材料研究開発の概要を中心に述べる。3.三次非線型光学材料については、新しいタイプの有機非線型材料ともいえる半導体超微粒子分散/ポリマーも含めて紹介したい。最後に4.今後の課題と方向について述べる。

1. 有機低分子化合物の二次非線型光学特性

まず最初に、種々のタイプの非線型光学材料における低分子有機化合物の位置を明らかにするため、二次非線型光学定数の比較を Fig. 1 に示す¹⁾。無機化合物結晶であるKDPやLiNbO₃などは物質、材料化、デバイス化に関する詳細な研究の裏付けと相俟って再現性のある大きな単結晶生成

が可能である。これに比較して、一般に有機材料においても大結晶化が可能であると共に、更に大きな非線型光学特性、高耐破壊入力閾値等が期待できる。また、有機化合物は高速動作性においても優れており、SHGのみならずEOにおいてもフェムト秒オーダーの高速動作が期待される。例えば、MNAではSHG、EOともに $\chi^{(2)} \sim 5 \times 10^{-10}$ m/V程度であり、電子分極にもとづく速い過程である。

SHG変換効率是一般に次の式で表わされる、

$$\eta \propto (d^2/n^3)I$$

η ; SHG変換効率,

d ; 二次非線型光学効果,

n ; 平均屈折率,

I ; 入射光強度である。

この式からわかるように、Fig. 1中のMNAのように d が尿素やKDPに比較して3桁程度向上すると、SHG動作に必要な入射光強度はMWから

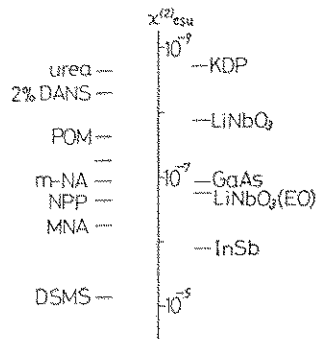


Fig. 1 Second-order nonlinear susceptibilities for inorganic and organic crystals.

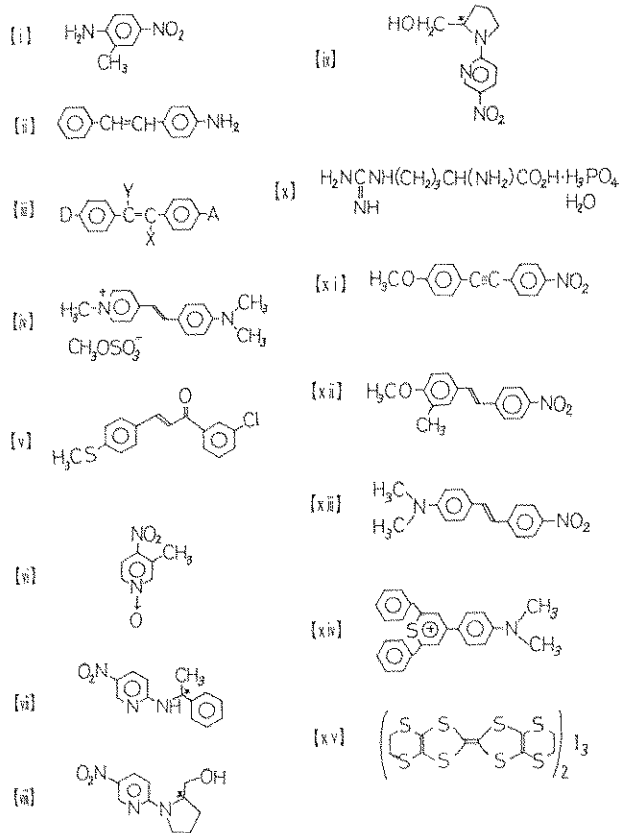


Fig. 2 Chemical formula for the organic compounds.

{ i } MNA 2-methyl-4-nitroaniline, { ii } 4-AS 4-aminostilbene, { iii } stilbenes, { iv } DSMS t-4'-dimethylamino-N-methylstilbazoliummethylsulfate, { v } Chalcon derivatives, { vi } POM 3-methyl-4-nitropyridine-N-oxide, { vii } MBANP2-(α -methylbenzylamino)-5-nitropyridine, { viii } PNP 2-(N-prolinol)-5-nitropyridine, { ix } NPP 5-nitro-2-(N-prolinol)pyridine, { x } LAP L-arginine phosphate monohydrate, { xi } diaryl acetylenes, { xii } MMONS 3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene, { xiii } DANS p,p'-dimethylaminonitrostilbene, { xiv } TPY thiapyrylium dye, { xv } (BEDT-TTF) a_a α -[bis(ethylenedithio)tetrathiofulvalene] triiodide.

サブW オーダーへ下げることができ、10 mW 程度の半導体レーザーで動作させることも可能になる。

2. 二次非線型光学材料研究開発の概要

有機低分子非線型光学材料の研究開発においては次のような手順が採られる。

①分子設計により大きい二次超分極率 β を有する化合物を探索し、粉末法あるいは dc-SHG 法などの手法により実験的に確認する、②結晶設計(結晶化・X線構造解析)により結晶の非対称中心化の工夫とともに位相整合条件を整え、高SHG変換効率を実証する。

① 分子設計

低分子有機化合物のうち、最低励起状態に電荷移動状態の関与があると大きな分子超分極率 β が得られることがわかっている。

$$\beta = \beta_{\text{ada}} + \beta_{\text{CT}}$$

β_{ada} は置換基による誘起効果による項であり、 β_{CT} は電子エネルギー遷移に伴うドナー・アクセプター電荷移動状態からの寄与である。

$$\beta_{\text{CT}} = (3e^2 \hbar^2 / 2m) F(\omega) f \Delta\mu_{g,e}$$

$$F(\omega) = W / [(W^2 - (2\hbar\omega)^2) \{W^2 - (\hbar\omega)^2\}]$$

$$f = (2m/\hbar^2) W \langle 1/r | 0 \rangle^2$$

ここで、 W は基底状態と電荷移動状態のエネルギー差、 ω は入射光角振動数、 $\Delta\mu_{g,e}$ は電荷移動状態

と基底状態の双極子モーメントの差、 f は遷移振動子強度である、式より $\Delta\mu_{g,e}$ あるいは f が大きくなることより大きな β が得られることがわかる。この計算方法・評価方法が PNA を含むニトロアニリン類に適用され、 β_{CT} の計算値と実測値が対応することが示された²⁾。PNA の場合、MO 法 (PPP 法) の計算で実測値 β^{exp} の 75% 程度が説明され、更に配置間相互作用 (CI) を取り入れるとほぼ実験値を説明できる³⁾。PNA はこのままでは結晶化した時、SHG 活性に不可欠の非対称中心性を持たない。置換基を導入することにより、非対称中心性 MNA 単結晶が合成され、マクロな SHG、 $\chi^{(2)}$ が測定された⁴⁾。最近では三準位モデルでの計算も行われている。4-AS(ii)、PNA、MNA などの第一吸収バンドが二つのエネルギー準位からなることを二次超分極率の計算に取り入れると、二準位モデルでは実測値に比較して大きめに算出されていたのがより実験値に合うようになる⁵⁾。溶液の UV 吸収、ケイ光スペクトルならびに溶媒効果の実測値から、第一、二励起状態への遷移エネルギー、振動子強度、基底状態と励起状態における双極子モーメントの差を見積もる方法などが提案されている。(例えば、4-chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole では $\beta=4.8 \times 10^{-30}$ esu)。SHG 活性を評価する方法としては迅速なスクリーニング方法である粉末法あるいは *dc*-SHG 法があり、 d_{eff} 、 $\chi^{(2)}$ の予測がおこなわれる。

(粉末法 SHG 法)

結晶軸がランダムに配向した多結晶粉末試料についての SHG から d_{eff} を求める方法。

(*dc*-SHG 法)

溶液に静電場をかけ、配向分極により β を見積もる。一般に *dc*-SHG により測定される分子分極は $\gamma=\gamma_e+\mu\beta/5kT$ と表され、分子分極による三次の項 γ_e が無視できない時は、別に四波混合法 FWM の測定により γ_e を見積もり、差し引くことが必要である⁶⁾。これらのデータが揃うと光路コヒーレンス長と位相整合条件を仮定し、 $\chi^{(2)}$ あるいは SHG 変換効率が予測される。この段階で有望な物質が多く提案されているが、非対称中心性の単結晶生成が困難であることが少なくない。X 線などのキャラクタリゼーションとともに SHG

変換効率の最適化が今後なされていくものと考えられる。

共役長を延長すると、ベンゼン環を介する電荷移動による分極の差 $\Delta\mu_{g,e}$ を大きくすることができる。例えば、スチルベン [iii] やジフェニルアセチレン誘導体が挙げられる。DSMS [iv] では粉末法で MNA より 1桁大きい SHG 強度が得られている⁷⁾。一方、共役長を延ばすと吸収端波長がレッドシフトして好ましくないこともあり、分極向上をイオウのようなヘテロ原子の導入でおこなおうとするなどの試みもなされている。例えば、カルコン誘導体 [v] でドナーを CH₃S にすると MNA と同程度の SHG 活性が得られる⁸⁾。

パラジウムや白金の有機金属化合物についても研究がなされており、ある種の VI 族金属カルボニルアレンは ADP より SHG 活性のよいものが報告されている。この場合も有機化合物と同様、金属-有機リガンド間の共役による低エネルギー電荷移動状態が $\chi^{(2)}$ に寄与していることが明らかにされている⁹⁾。

② 結晶・集合体設計

結晶状態での非線型性は

$$\chi = NRf_L\beta$$

で表され、 N は単位体積当たりの非線型性に関する分子数、 R は分子座標系から結晶座標系への変換、 f_L は結晶内で実際に分子に働く局所電場で、 R 、 f_L 、 β などは複数成分、テンソル量である¹⁰⁾。このうち、 f_L の厳密な評価は液体のようなマクロに均一な系と異なり、非等方性あるいは格子の乱れのため容易ではない。X 線構造解析により結晶構造が最適化され、位相整合のうえからも適切な空間群を選ぶと、これまで測定されているより桁違いに大きな SHG 発現の可能性のあることが指摘されている。非対称中心性を有するように分子を配向させる有力な方法は結晶化することである。結晶に非対称中心性を持ち込む工夫としては次のような方法があり、いくつかの例とともに示す。

(i) メチル基などの導入による立体障害効果 (MNA, POM, DSM など)

POM [vi] では基底状態で双極子の対形成を避けるための分子内での打ち消し効果も効いてい

る¹¹⁾。DSMS(スチルバゾリウム塩)は対イオンである高いスルフォネートイオンをもっている¹²⁾。

(ii) 水素結合(尿素あるいはその誘導体など)

(iii) キラル化(NPP, PNP, MBANP など)

MBANP (vii) については大型単結晶の生成・構造解析が行われ、MNAの約2.5倍のSHG活性が報告されている¹³⁾。他の例としてはPNP (viii)¹⁴⁾、NPP (ix)¹⁵⁾などがある。アミノ酸塩であるLAP (x) はKDPに比較して高い非線型性と共にレーザー耐損傷性に優れていることから、高エネルギーレーザーによる高調波発生用材料として注目されている。大きな単結晶が比較的容易に得られ、核融合用に要求される光強度 $1\sim 2\text{ GW/cm}^2$ で変換効率 $60\sim 70\%$ が見込まれるとされている¹⁶⁾。

(iv) 溶媒選択による非対称結晶化

有機結晶は一般に多態をとるものが多い。溶媒からの結晶化の場合、得られる結晶形は溶媒効果、とくに溶媒の極性に著しく影響される。例えば、スチルベン誘導体をジオキサンあるいは酢酸エチル溶媒から結晶化させると、粉末SHGが尿素基準でそれぞれ0.15、300と大幅に異なる。ジアリルアセチレンも同様な挙動を示す¹⁷⁾。また、ジシアノ化合物(xi)などについても溶媒効果が報告されている¹⁸⁾。必ずしも溶媒極性が高ければよいというわけではなく、また結晶析出速度によっても結晶形が異なったものになることも知られている。最近では、LB膜や吸着配向膜のような薄膜結晶についても研究されるようになってきた。

これまで述べてきた分子内の電荷移動による分子分極以外の機構によるものもある。分子結晶内での分子間 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用による電荷移動エキシトン状態に起因すると推測される大きな二次非線型性(MMONS (xii)、粉末法で尿素の1250倍)が報告されている¹⁹⁾。単結晶化以外の配向方法として検討されているものには次のような手法がある。

(i) 液晶ポリマー中配向(例; 2% DANS (xiii))

(ii) 電場下配向(例; PNA/ポリオキシエチレンPOEあるいはポリラクトンPCL)

POEを用いたSHG活性透明フィルムはPNAとポリマーとの間でコンプレックスが形成され、

配向していることが示唆されている²⁰⁾。さらにポリマーとしてPCLを用いると配向の安定性は電場を取り除いた後も長期にわたって持続することが見出されている。

(iii) 自己配向(例; スピロピラン²¹⁾、TPY²²⁾など)

チアピリリウム色素(TPY) (xiv) はポリマーフィルム中で自己会合する。このことは吸収スペクトルがレッドシフト化し、分子間の相互作用のあることから推察される。スピンコート法により作成されたTPY 1.5 wt %含有の $5\text{ }\mu\text{m}$ 厚みのポリカーボネートフィルムのSHG活性は $250\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの尿素と同程度である。

ポリマー中分散体は $C_{\infty v}$ 対称になり、位相整合が可能である。ポリマー中分散体は導波路化が容易であり、単結晶を製しなくてもよいという長所がある。現在のところ、(i)配向の安定性が経時変化する、(ii)非線型性発現分子の濃度が低い、(iii)不均一系のために散乱が惹起されるなどの短所も指摘されている。

④ ホスト-ゲスト

ホストとしての β -シクロデキストリンやチオ尿素などにゲスト分子としてのPNAなどを入れると粉末SHGで尿素と同程度の活性を与えるものが得られる²³⁾。

3. 三次非線型光学材料

三次非線型光学効果について最近、興味ある結果がいくつか報告されている。ここではフタロシアン凝集体、超伝導材料でもあるBET-TTFなどについて述べる。また、これら有機三次非線型材料と密接な関連があり、材料技術的には有機材料に含まれるところの、いわば擬似分子ともいべき半導体超微粒子分散/ポリマー材料についても触れたい。三次非線型材料の開発が進展するとオール光デバイスの光スイッチ、双安定素子などが可能になり、光通信、光コンピューターへの応用が開かれる。また、大きな $\chi^{(3)}$ が達成できれば配向形態を厳しく制御することなく、中心対称性材料でもEO効果が出せることになる。

① フタロシアン²⁴⁾

フタロシアンは化学的・熱的安定性に優れて

いるが、蒸着法により得られた多結晶薄膜について YAG レーザー 1064 nm で THG 測定が行われている。アルミニウムフタロシアニンでは Si(100 面)に比較して 20% の THG 強度になり、これから見積もられる $\chi^{(3)}$ は 5×10^{-11} esu (0.8 μm 厚み) になる。非線型性は二次元 π 共役系ならびに分子間相互作用であるエキシトン状態に起因し、高速の緩和過程であることが提案されている。

② BEDT-TTF²⁵⁾

有機超伝導物質でもある BEDT-TTF (xv) について縮退四波混合法 DFWM による $\chi^{(3)}$ の測定が行われている。NLO 活性結晶軸方向は電子伝導方向と一致しており、金属中のプラズマモデルにもとづく計算結果と実測値はよく一致する。 $\chi^{(3)}$ は 5×10^{-8} esu になる。緩和速度も自由電荷の衝突時間程度になり、非常に速い過程 (フェムト秒オーダー) が期待される。他の多くの有機超伝導化合物と同様にこの種の化合物は電気化学的方法により、電極上に膜として形成されるので集積化回路の形成に有利であると考えられている。MO 計算でも $\chi^{(2)}$ の場合と同様、ドナー-アクセプター置換基の導入で非線型性に寄与する電子単位の許容化により $\chi^{(3)}$ が大きくなることが報告されている。

③ ホウ酸ガラス媒体中にフルオレッセインやアクリジン色素が分散されたものは動作速度は遅い (0.1 秒程度) ものの高い三次の非線型光学特性 ($\chi^{(3)} \sim 1$) を示すことが知られている²⁶⁾。

④ 半導体超微粒子/ポリマー分散体

有機系非線型光学材料として見逃せないものに CdS などの半導体超微粒子が有機ポリマー中に分散した材料がある。低次元化半導体材料の優れた非線型特性ならびに高速動作特性と、さらにそれを向上させる媒体効果、導波路化などの材料化特性などの点で優れる有機ポリマーの両者の特質を併せ持たせようというものである。非線型性発現機構もガラスマトリックスとは違ったものになっている可能性も指摘されており、今後の材料開発において興味を持たれる。

50 Å 粒子径の CdS 超微粒子が分散したイオン交換膜有機ポリマーの DFWM 測定が Wang らにより報告されている²⁷⁾。バンドギャップは

2.55~2.6 eV でバルクの値 2.5 eV に比較してブルーシフトしており、量子閉じ込め効果のみられる材料である。発光スペクトル (波長最大 650 nm) から S 空孔が存在することが予測され、これあるいはほかの種類 of トラップが非線型光学現象に大きく影響しているらしい。このことに起因すると考えられるが、室温での発光寿命は 1 nsec より短く、エキシトン準位に対応した電子・正孔の再結合発光が観測されないことから、その量子収率を $1/10^4$ の程度だとするとキャリアの寿命は 0.1 ps より短かくなり、非常に速い非線型動作が期待される。四光波混合による位相共役波の測定結果は 3-69 コーニングガラスフィルター (510 nm 動作) ($\chi^{(3)}$ は $10^{-9} \sim 10^{-8}$ esu) の半分程度であり、同程度のオーダーの非線型性とみてよいだろう。非線型性発現機構についてみると、バンド飽和機構と自由キャリアーによるスクリーニングの機構を採用した場合、バンドギャップでの吸収変化は 0.001% の程度になるが、観測された値は 20% であり、実験結果を説明できない。それゆえ、バンド飽和などではなく、トラップされたキャリアーとエキシトンの相互作用によるエキシトン消滅が効いている可能性がある。ガラス媒体中材料との調製法の差からくる非線型性の違いなどは今後の研究に待たれるところである。粒径を変えた CdS 超微粒子のポリマーフィルム中での吸収・発光スペクトルが測定されている²⁸⁾。それによるとポリマーフィルムの形態においてもコロイド液状態の時と同様 CdS 超微粒子の量子サイズ効果ならびにその粒径依存性が保持されることがわかっている。その発光スペクトルはなんらかの不純物準位からの発光とおもわれるブロードなものであるが、ガラスマトリックスあるいは Wang らの調製したポリマーマトリックス中のものとも異なるものになっている。この相違は調製方法の違いによるものと思われるが、今後さらに多様な合成・調製法の検討とともに物性評価、非線型光学特性に関連づける研究が必要である。また、非線型光学材料の動作速度に関連するひとつの因子である位相緩和時間 T_2 の測定がこの CdS/ポリマーフィルムについて行われ、さきの DFWM の実験結果と対応する 1 ps 以下の値が報告されている。ま

た、二成分減衰現象が観測されるなど興味深い知見も得られている。

Nd-YAG レーザー光をポンピング光とし、色素レーザーで入射波長を三倍高調波が基礎吸収端下部近傍にくるようにチューニング (1.45 μm) することにより、ポリマー中分散 CdS 超微粒子による THG の測定が行われている。溶融石英を標準として THG 相対強度が非共鳴の場合と比較して一桁高くなる共鳴効果が見出されている²⁰⁾。

4. 今後の課題と方向

① SHG 変換としてはまず、単結晶の育成技術の研究の進展が望まれる。光デバイス用としては導波路化あるいはファイバー化を念頭においた単結晶生成ならびに分散体、薄膜の研究が進められてゆくものと思われる。

② これまで有機物では研究されることが比較的少なかった共鳴周波数条件での研究が今後盛んになるのではないかと思われる。

③ 研究遂行上の課題からみると、この分野は共同研究、学際研究的色彩が強いといえる。分子・結晶・デバイス化・評価などが並行・協調して今後行われていくことが必要である。

④ 有機固体化学はこれまで研究人口も少なく比較的未開拓の分野であり、ポリマーの分子論的研究などと共に基礎研究にも重要な課題を提起しているものと考えられる。それゆえ、有機非線型光学材料の研究開発は基礎化学的、また技術的にも他の有機材料開発に重要な貢献をなすものと期待される。

⑤ 非線型光学材料は種々の無機、有機材料が提案されているが、現時点ではそれぞれの得失を究め難い。一方では更に新規な物質、材料、現象が今後みだされていくという面もあると思われる。

参考文献

- 1) D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 690 (1984).
- 2) J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2664 (1977).
- 3) J. A. Morrell, A. C. Albrecht, *Chem. Phys. Lett.*, **64**, 46 (1979).

- 4) G. F. Lipscomb et. al., *J. Chem. Soc.*, **75**, 1509 (1981).
- 5) H. Suzuki, K. Sukegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 401 (1987).
- 6) J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2664 (1977).
- 7) Y. Wang, W. Tam, S. H. Stevenson, R. A. Clement, J. Calabrese, *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 136 (1988).
- 8) 宮田他, 昭 62 応用物理学会春季年会, 30 a-M-2, 3 (1984 年 4 月), 昭 62 化学会秋季年会, 4 C 04 (1987 年, 10 月).
- 9) C. C. Frazier, M. A. Harvey, M. P. Cocker, H. M. Hand, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5703 (1986).
- 10) A. F. Garito, Y. M. Cai, H. T. Man, O. Zamani-Khamiri, *ACS Symp. Ser.*, **337**, 177 (1987).
- 11) J. Ziss et. al., *J. Chem. Phys.*, **74**, 4800 (1981).
- 12) G. R. Meredith, *ACS Symp. Ser. No.* **233**, 27 (1983).
- 13) 梅垣他, 昭 62 応用物理学会秋季年会, 17 p-ZC-10 (1987 年 10 月).
- 14) R. J. Twieg, C. W. Dirk, *J. Chem. Phys.*, **85**, 3537 (1986).
- 15) 岩本他, 昭 62 年化学会秋季年会 4 IVC 30 (1987 年 4 月).
- 16) 佐々木他, 「レーザー研究」, **16**, 828 (1988).
- 17) 栗原他, 昭 61 年化学会秋季年会 3 G 05 (1986 年 10 月), 昭 62 年化学会春季年会 4 IVC 29 (1987 年 4 月).
- 18) 山田他, 昭 62 年化学会秋季年会 4 C 03 (1987 年 10 月).
- 19) W. Tam, B. Guerin, J. C. Calabrese, S. H. Stevenson, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 93 (1989).
- 20) 宮田他, *Polymer Preprints, Jpn.*, **36**, 1156 (1987).
- 21) V. A. Kronganz, *Israel J. Chem.*, **18**, 304 (1979).

- 22) Y. Wang., Chem. Phys. Lett., **126**, 209 (1986).
- 23) D. F. Eaton, A. G. Anderson, W. Tam, Y. Wang, J. Am. Chem. Soc., **109**, 1886 (1987).
- 24) Z. Z. Ho, C. Y. Ju, W. Hetherington, J. App. Phys., **62**, 716 (1987).
Z. Z. Ho, N. Peyghambarian, Chem. Phys. Lett., **148**, 107 (1988).
- 25) P. G. Huggard, W. Blau, D. Schweitzer, Appl. Phys. Lett., **51**, 2183 (1987).
- 26) M. A. Kramer, W. R. Tompkin, Phys. Rev. A, **34**, 2026 (1986).
- 27) Y. Wang, W. Marler, Opt. Commun., **61**, 233 (1987).
- 28) Y. Ohashi et. al., Symposium on Nonlinear Optics of Organic and Semiconductors, at Tokyo Univ. (Jul. 1988).
- 29) K. Misawa et. al., International Conference of Ultrafast Phenomena at Kyoto (July. 1988).

【筆者紹介】



林 豊治 (はやし とよはる)
昭和 51 年 大阪大学大学院基礎工学研究科修了, 工学博士, 同年三井東圧化学(株)入社, 総合研勤務, 現在に至る. 専門は物理化学(電子状態), 超微粒子材料.

Abstract

The recent studies of organic molecular compounds for nonlinear optics are reviewed. (1) Comparisons of NLO characteristics between organic and inorganic materials. (2) General procedures for exploring organic NLO compounds, molecular design and crystallizations. (3) Various types of second-order NLO compounds recently developed, including single crystals and dispersed forms in polymers. (4) Promising third-order NLO organic molecular compounds. (5) Final remarks, where emphases are given for the necessity of cooperation of different research fields, along with the importance of the fundamental researches of organic solid chemistry, preparations and characterizations.