二次の非線形光学材料としての有機 Λ (ラムダ)形分子の合成と機能

山本 弘 信*・宮田 清 蔵**

Synthesis and Properties of Organic Lambda(Λ) Shape Molecules as Quadratic Nonlinear Optical Materials

Hironobu YAMAMOTO* and Seizo MIYATA**

For the efficient second-order optical nonlinearity, the organic molecules must possess a large second-order hyperpolarizability β and also must crystallize into the lack of inversion center. We investigated a new molecular concept for noncentrosymmetric crystal structure. MO calculation by MOPAC AM1 method demonstrated that the conformations of the methanediamine derivatives became lambda(Λ)-shape. The Λ -shape molecules formed easily noncentrosymmetric crystals because they could easily stack along one direction and thus exhibited Second-Harmonic Generation. The crystal structure analyses demonstrate that the Λ -shape molecules stack along one direction parallel to the crystal axis. This orientation is close to an optimum condition for maximizing crystal phase-matched nonlinearity. We demonstrate that methanediamine derivatives forming Λ -shape conformation are promising as efficient $\chi^{(2)}$ materials.

Key words : Organic nonlinear optics ; Second harmonic generation ; Molecular design ; Lambda shape molecules ; Methandiamine bulk phasemuching ; Oriented gas model ; Powder method.

1. はじめに

近年、光通信、光コンピューター、光情報処理等、光エレクトロニクスの研究・開発が盛んに行われている。非線形光学デバイスは入射するレーザー光の波長を1/2(SHG), 1/3(THG)に短くしたりまたはそれより長くすることができるうえ、電場や光強度に応じて屈折率が変化するポッケルス効果、カー効果などの機能を備えているので光エレクトロニクス産業のキーテクノロジーとして注目されている。特に近赤外領域の半導体レーザーは高性能化と低価格化が急速に進んだ結果、光メモリーやレーザープリンター、コンパクトディスクなど幅広く利用されており、SHGにより可視～紫外域のコヒーレント光が得られれば、その用途はさらに広がるであろう。

SHGによる波長変換技術の研究は従来無機材料が中心であったが、最近では非局在化 π 電子による大きな非線形分極が利用できるために、理論的に無機材料を上

回る高効率な波長変換が可能な有機材料が注目されている^{1,2)}。

有機材料の魅力は、合成化学の知識に基づき置換や付加反応により容易に誘導体をつくることができ、非線形感受率、吸収波長域、屈折率、異方性などを任意にコントロールできる可能性である。さらに、バルク単結晶のみならず、薄膜やファイバー化などの形態も可能であり、材料化の手法は多様である。

二次の非線形光学効果(SHG, ポッケルス効果など)は、材料の凝集構造が非中心対称構造でなければ発現しない。従って、分子設計だけでなくその集合状態まで制御することがこの材料開発にとって極めて重要である。分子の光非線形性 β を増大させるために、 π 電子系にドナー・アクセプター基を導入する手法が効果的³⁾であるが、通常双極子モーメント μ も大きくなり、集合体レベルにおける分子のパッキングは分子間相互作用のために β を打ち消し合うような構造をとりやすい。現在の計算機による分子設計では集合体のパッキングや光学定数などのマクロな物性の予測は極めて困難である。一般に、非中心対称構造をとる有機分子は全体の約20%程度である⁴⁾。これまでに報告された非中心対称構造を構築する代表的な手法を表1にまとめた。

* 東京農工大学工学研究科物質生物工学専攻

** 東京農工大学工学部物質生物工学科

()

** Tokyo University of Agriculture and Technology

()

Table 1 非中心対称構造の設計法

分子設計	物質例
1. 立体障害置換基の導入	MNA ⁵⁾
2. 双極子モーメントの制御	POM ⁶⁾ , MNBA ⁷⁾
3. キラリティーの導入	MAP ⁸⁾ , MBA-NP ⁹⁾ , NPP ¹⁰⁾
4. 水素結合の導入	NPP, UREA ^{11, 12)} , DAN ⁹⁾
5. 有機塩	Merocyanine : CH ₃ SO ₄ ⁻ ¹³⁾
6. Λ 形分子	Methanediamine derivatives ¹⁴⁾
・LB 膜法	
1. 単分子膜	Azobenzene, merocyanine ¹⁵⁾
2. 交互累積膜 (ヘテロ Y 型)	ODAB : Arachidic acid ¹⁶⁾
3. X (or Z) 型累積膜	DPNA (Z-type) ¹⁷⁾
4. 面内配向累積膜	DCANP ¹⁸⁾
・ホスト-ゲスト法	
1. 電解・磁界による配向制御	
無定形高分子 : 色素系	PMMA (PS) : DANS ¹⁹⁾
液晶性高分子 : 色素系	Thermotropic LC : DANS ²⁰⁾
強誘電性高分子 : 色素系	P (VDF/TrFE) : Azo dyes ²¹⁾
側鎖修飾型高分子	Functionalized PS ²²⁾
2. 自発的非中心対称構造	
極性高分子 : 色素系	PCL : <i>p</i> -NA ²³⁾
共融点混合物	
包接化合物系	β -cyclodextrin : <i>p</i> -NA ²⁴⁾

ここでは低分子材料の設計法に注目する。中心対称構造の *p*-NA にメチル基や Cl, Br などを導入し分子の対称性をくずす手法⁵⁾は偶然性が伴う。基底状態の μ を小さくし双極子相互作用を弱める手法⁶⁾はベンジリデンアニリン系⁷⁾で成功している。非線形活性な分子にキラルハンドルを置換し確実に非中心対称性を付与できる手法は単位体積当りの非線形性を小さくする可能性があり、また分子の配向制御に有効ではない。水素結合は分子配向に強く影響する因子であり、ドナー・アクセプター間の分子間水素結合が極性鎖の形成に寄与している例は多い^{5,7-12,14)}。従って上記を複合した設計法により有効な材料を合成できると考えられる。カウンターイオンとの塩形成により極性を制御する手法¹³⁾も特殊な方法である。また、ある一連の誘導体が SHG 活性に有利であることも考えられる。しかし、これらは必ずしも最適な SHG 材料設計の有効な手法とはいえない。

有機低分子材料の場合、SHG 素子として利用される形態は、バルク単結晶かまたは導波路型であり、これらの選択は材料の持つ非線形特性に大きく依存している。導波路型に最も適した材料は、大きな非線形性 β を持つ分子の極性がほぼ一方向に完全配向したような結晶(空間群 P1 に属する結晶など)である。このような結晶またはこれに近い結晶はいくつか報告されており^{5,7)},

デバイス化の検討までなされているものもあるが、合成化学の見地から分子設計されたものは少ない。

一方、バルク単結晶の場合には、分子の β を位相整合に効率よく利用するための最適なパッキング条件があり、Zyss らによって配向ガスモデルを用いた詳細な解析がなされている²⁵⁾。このモデルによると、テンソル β_{yyy} 成分を持つ極性分子がバルク位相整合に有効に利用されるには、分子の極性軸が結晶の極性軸と 54.74° の角度で配向した時である。NPP ではこの角度が約 57° で理想的な配向をしている¹⁰⁾がこのような例はほとんどない。従って、 β のテンソル成分を最大限に利用するためには、結晶中における分子の配向制御が必要不可欠となる。

我々は SHG 活性となり易い化合物をスクリーニングし、高い確立で非中心対称構造を構築するための分子設計法として、“ Λ 形分子”というコンセプトを見いだした¹⁴⁾。ここでは、この新規な分子設計法を紹介し、この手法がバルク位相整合に最適な有機低分子材料の合成に非常に有効であることを述べる。

2. 分子設計法

ベンゼン環に強いドナーとアクセプターが置換した *p*-ニトロアニリン(*p*-NA)は分子内電荷移効果のため

Fig. 1 Space-filling depiction of *p*-NMDA optimum conformation.

に大きな β を有するが、双極子間相互作用のため中心対称構造となる。そこで、この *p*-NA 2 分子を化学結合により結合し、同方向を向くように制御する。*p*-NA をメチレン基 ($-\text{CH}_2-$) で結合した *p*-NMDA 分子のコンホメーションを半経験的分子軌道プログラム MOPAC AM 1 法²⁶⁾ により解析したところ、図 1 のような Λ 形コンホメーションとなった。このような Λ 形分子は SHG 活性であるものが多い²⁷⁾。これは極性分子が一方方向にスタッキングした結晶構造に由来すると考えられる。

p-NMDA の μ の計算値は 5.4 デバイ、*p*-NA では 8.0 デバイであった。*p*-NMDA の 2 つのベンゼン環平面がなす角度 (Λ 角) は 120° 位で、*p*-NA 2 分子が同じ配向をしたと仮定すると μ は単純にベクトル和により 8.0 となるはずだが、それより小さい。これは 2 つのドナーがメチレン基を介して接近しているために反発してその効果が弱まっているためであり、非中心対称構造構築に有利である^{6,7)}。

また、AM 1 法により β を計算すると、二次元型電荷

移動の寄与が大きいために、 β_{yyy} よりも β_{yxx} 成分の方が大きくなり、 $\beta_{yxx} = 12.2 \times 10^{-30}$ esu となった。配向ガスマデルによると、この値は *p*-NA 2 分子がバルク位相整合のために最適な配向をしたときの、2 分子当りの β の有効な射影成分 (11.0×10^{-30} esu) にほぼ等しい。つまり、この分子が一方方向にスタッキングして結晶化すると、NPP と同様に理想的な結晶が得られる。従って、メタンジアミン化することによりバルク位相整合に最適な材料を設計できる可能性がある。

3. メタンジアミン誘導体の非線形光学特性

アニリン誘導体をメタノール中、ホルムアルデヒドと 2:1 の割合で反応させ相当するメタンジアミン誘導体を得た。粉末法²⁸⁾ による SHG 強度測定結果、融点および吸収端波長 (Cut-off) を表 2 に示す。得られたメタンジアミン誘導体 8 種のうち 7 種が SHG 活性であったことから、非常に高い確率で非中心対称構造を構築できたと考えられる。また、6. については SHG 活性と不活性な結晶が存在した。

結晶構造データを表 3 に示す。SHG 不活性な 6 は非中心対称性空間群に、8 は中心対称、非中心対称の区別がつかなくなっている。結晶中での分子のパッキングを図 2, 3 に示す。それぞれのメタンジアミン分子のコンホメーションは、隣接分子との相互作用のために若干のずれはあるものの、MO 計算で予測した構造に非常に近い Λ 形となっている。SHG 活性な結晶中では、 Λ 形分子がすべて一方方向にスタッキングしており、バルク位相整合のための最適な配向に近くなっている。一方、SHG

Table 2 SHG powder efficiencies of aniline and methanediamine derivatives.

	Aniline derivative	Tm (°C)	Cut off λ (nm)*	SHG ($\times$ urea)	Methanediamine derivative	Tm (°C)	Cut off λ (nm)*	SHG ($\times$ urea)
1	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(N)cc1</chem>	147	470	0	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(NCC)cc1</chem>	240	460	80
2	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(NC)cc1</chem>	131	480	60~150	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(NCC)cc1</chem>	260	450	6.3
3	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(NC)cc1</chem>	106	490	0	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(NCC)cc1</chem>	242	470	6
4	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(NC)cc1</chem>	140	490	0	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(NCC)cc1</chem>	254	480	2.5
5	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(NC)cc1</chem>	118	510	0	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(NCC)cc1</chem>	241	480	3
6	<chem>CC(=O)Oc1ccc(N)cc1</chem>	114	330	0	<chem>CC(=O)Oc1ccc(NCC)cc1</chem>	215	330	{ 30 0
7	<chem>CC(=O)Oc1ccc(N)cc1</chem>	90	330	8	<chem>CC(=O)Oc1ccc(NCC)cc1</chem>	195	330	25
8	<chem>[O-][N+](=O)c1ccc(N)cc1</chem>	71	500	0	<chem>[O-][N+](=O)c1ccc(NCC)cc1</chem>	195	490	0

* Measured in 10^{-5} mol/l EtOH solution.

Table 3 Crystal structure data for 5 methanediamine derivatives.

Methanediamine	Crystal class	Space group	Unit cell parameter	Z (molecules/cell)	Density (g/cm ³)	Final R (%)
$(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH})_2\text{CH}_2$ $p\text{-NMDA}/\text{NMF} = 1/1$	trigonal	P 3	$a=18.791$ $b=18.788$ $c=4.147$ $\beta=120.0^\circ$	3	1.36 $p\text{-NMDA} 1.13$	5.8
$(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)-\text{NH})_2\text{CH}_2$ $o\text{-NMDA}$	monoclinic	Cc C 2/c	$a=23.237$ $b=4.111$ $c=14.635$ $\beta=111.4^\circ$	4	1.47	6.0 6.5
$(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH})_2\text{CH}_2$ MNPMDA	monoclinic	C 2	$a=16.795$ $b=5.233$ $c=9.802$ $\beta=120.6^\circ$	2	1.42	3.9
$(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH})_2\text{CH}_2$ MCPMDA	monoclinic	Cc	$a=16.275$ $b=7.779$ $c=14.029$ $\beta=119.5^\circ$	4	1.35	5.1
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH})_2\text{CH}_2$ ECPMDA	tetragonal	I 4 ₁ cd	$a=20.472$ $b=20.475$ $c=8.488$	8	1.28	5.8

Fig. 2 Molecular packing patterns in SHG active crystals.

不活性な結晶中では一方にスタッキングしている層の隣接層で、 Λ 形分子が反対向きにスタッキングしているために β の有効な成分を打ち消している。これら2通りのスタッキングパターンは主に隣接分子間の水素結合に支配されている²⁹⁾。特に、 $o\text{-NMDA}$ では分子間水

素結合により中心対称性2量体を形成しており、Panuntoらのオルト置換ニトロアニリン系はSHGに有効ではないという見解²⁹⁾と一致していた。また、強い水素結合相互作用のない隣接分子同士は同じ方向を向いて配列する傾向にある。これは、双極子相互作用が弱められてい

Fig. 3 Molecular packing patterns in SHG inactive crystals.

Table 4 Summary of 5 methanediamine derivatives.

	Dihedral angle		A angle		Heat of formation (kcal)	μ (debye)	$\beta (\omega=0) \times 10^{-30} \text{esu}$	Cut off wave-length λ (nm)	Powder SHG (X urea)	d_{ij} (pm/V)
	prediction	experiment	prediction	experiment	calculation by MOPAC AMI			measured in EtOH solution	$\lambda = 1064 \text{ nm}$	Calc. by oriented gas model
<i>p</i> -NMDA	75.0°	76.1° 78.6°	120.0°	115.0°	75.1	6.6	yyy 1.7 yxx 11.3	460	80	d_{33} 4.3 d_{31} 19.0
<i>o</i> -NMDA	75.0°	-86.6° -74.3°	125.0°	127.0°	84.9	1.7	zzz 0.3 zxx 2.7	490	0	—
MNPMDA	75.0°	59.0°	110.0°	80.0°	56.7	0.6	zzz 2.1 zxx 2.7	480	3	d_{22} 8.9 d_{21} 11.5
MCPMDA	74.8°	-76.3° -77.1°	125.0°	125.0°	-79.5	2.1	yyy 2.1 yxx 10.2	330	0	—
ECPMDA	75.0°	-81.7°	120.0°	125.0°	-108.5	0.3	yyy 1.1 yxx 10.1	330	25	d_{33} 4.4 d_{31} 20.7

ることを反映している。従って、水素結合性置換基をうまく導入すれば、より確実に極性構造を構築できると考えられる。

結晶構造解析の座標を用いた μ と β の計算結果を表 4 に示す。いずれも非対角成分が大きい。これらの成分は結晶の極性軸に沿ったテンソルなので、バルク位相整合に有効に利用できる可能性がある。

結晶構造と屈折率が求まれば、配向ガスモデルを用いて d テンソルを推算することができる²⁵⁾。2 ω の屈折率を液浸法により測定し、 ω の屈折率はそれより小さく見積ることによって、おおまかな d 定数を推算した。結果を表 4 に示す。*p*-NMDA と ECPMDA の位相整合可能な d テンソルは約 20 pm/V であった。MNPMDA はメタ置換体なので β も d もそれほど大きくない。

また、単結晶を用いた実験から、MNPMDA の位相整合性、および ECPMDA の温度整合による非臨界位相整合性が確認されている。特に、ECPMDA は吸収端が 330 nm と低く、半導体レーザーによるブルー光発生に有利な結晶である。メーカーフリッジ測定や、位相整合実験は現在検討中であり、期待される材料である。

4. まとめ

我々は、非常に高い確率で非中心対称構造を構築できる分子設計法 (Λ 形分子) を見だし、かつこの手法はバルク位相整合に最適な材料設計になることを明らかにした。種々の置換基の導入やメチレン基以外の結合などにより、 Λ 形分子の誘導体は無数に考えられ、またこのことは異方性や屈折率の制御にもつながる可能性がある。

り、新材料を探索するうえで非常に役立つと思われる。

有機低分子材料は、国内外で精力的に研究されているものの、デバイス化のための結晶育成法や材料複合化技術などは試行錯誤しながら進められているのが現状である。材料開発者がデバイス研究者と協力して、有機材料の特徴を生かし、取扱いの難しさなどの欠点を克服しながら実用化を目指した研究をすることが必要である。

(平成3年2月2日受理)

文 献

- 1) D.J. Williams, ed., "Nonlinear optical properties of organic and polymeric materials", ACS Sym. Ser. 233 (Am. Chem. Soc., Washington, 1983)
- 2) D.S. Chemla, J. Zyss, ed., "Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals", Vols.1, 2 (Academic Press, Inc. Orlando, 1987)
- 3) J.L. Oudar, D.S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2664 (1977)
- 4) A.D. Mighell, V.L. Himes, J.R. Rodgers, *Acta Crystallogr.*, **A39**, 737 (1983)
- 5) B.F. Levine, C.G. Bethea, C.D. Thurmond, R.T. Lynch, J.L. Bernstein, *J. Appl. Phys.*, **50**, 2523 (1979)
- 6) J. Zyss, D.S. Chemla, J.F. Nicoud, *J. Chem. Phys.*, **74**, 4800 (1981)
- 7) T. Tsunekawa, T. Gotoh, M. Iwamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 353 (1990)
- 8) J. Oudar, R. Hierle, *J. Appl. Phys.*, **48**, 2699 (1977)
- 9) R.J. Twieg, K. Jain, *ACS Symp. Ser.* **233**, 57 (1983)
- 10) J. Zyss, J.F. Nicoud, M. Coquillay, *J. Chem. Phys.*, **81**, 4160 (1984)
- 11) C. Cassidy, J.M. Halbout, W. Donaldson, C.L. Tang, *Opt. Commun.*, **29**, 243 (1979)
- 12) J.M. Halbout, S. Blit, W. Donaldson, C.L. Tang, *IEEE J. Quantum Electron.*, **15**, 1176 (1979)
- 13) G.R. Meredith, R.J. Weagley, D.J. Williams, R.F. Ziolo, Personal Communication, (1985)
- 14) H. Yamamoto, T. Hosomi, T. Watanabe, S. Miyata, *J. Chem. Soc. Jpn., Chemistry and Industrial Chemistry*, **1990**, 789
- 15) I.R. Girling, N.A. Cade, P.V. Kolinsky C.M. Montfomery, *Electron. Lett.*, **21**, 169 (1985)
- 16) K. Nakajima, A. Satomi, S. Namu, H. Ito, T. Matuda, T. Watanabe, S. Miyata, *Polymer Preprints, Japan.*, **38**, 2637 (1989)
- 17) L. Ledoux, D. Josse, P. Vidakovic, J. Zyss, R.A. Hann, P.F. Gordon, B.D. Bothwell, S.K. Gupta, S. Allen, P. Robin, E. Chastaing, J.C. Dubois, *Europhys. Lett.*, **3**, 803 (1987)
- 18) G. Decher, B. Tieke, C. Bosshard, P. Gunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 933
- 19) H.L. Hampsch, J. Yang, G.K. Wong, J.M. Torkelson, *Macromolecules*, **21**, 528 (1988)
- 20) G.R. Meredith, J.G. Van Dusen, D.J. Williams, *Macromolecules*, **15**, 1385 (1982)
- 21) P. Pantelis, J.R. Hill, G.J. Davies, *Electron. Lett.*, **23**, 13 (1987)
- 22) C. Ye, N. Minami, J. Marks, J. Yang, G.K. Wong, *Macromolecules*, **20**, 2322 (1987)
- 23) T. Miyazaki, T. Watanabe, S. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1724 (1988)
- 24) Y. Wang, D.F. Eaton, *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 441 (1985)
- 25) J. Zyss, J.L. Oudar, *Phys. Rev.*, **A26**, 2016, 2028 (1982)
- 26) M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985)
- 27) D. Fichou, T. Watanabe, T. Takeda, S. Miyata, Y. Goto, M. Nakayama, *J. Appl. Phys.*, **27**, 429 (1988)
- 28) S.K. Kurtz, T.T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2798 (1968)
- 29) T.W. Panunto, Z. Urbanczyk-Lipkowska, R. Johnson, M.C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7786 (1987)