

水素結合型分子複合体の二次非線形光学特性

阿部 二郎* 高雅 和** 白井靖男***

Nonlinear Optical Properties of Hydrogen-bonded Complexes.

Jiro ABE, Masakazu TAKA, Yasuo SHIRAI

Second order nonlinear optical properties of hydrogen bonded complexes formed by intermolecular hydrogen bond between a benzoic acid and a pyridyl group have been investigated. The objective of the present study is to construct new nonlinear optical materials by hydrogen bond between the hydrogen bonding donor having an electron acceptor and the hydrogen bonding acceptor having an electron donor. It is concluded that the intermolecular charge transfer via hydrogen bond is able to take place, and this will contribute to the enhancement of the second order nonlinear susceptibility of the materials.

1. はじめに

光エレクトロニクスとは、光学と電子工学とが融合した新しい工学技術である。レーザーの発明以来光エレクトロニクスは急速な進歩を遂げ、身近な AV 機器から通信網、医療用レーザーメスなどのように非常に広範な分野に応用がなされている。その中で、近年特に注目を集めている分野が非線形光エレクトロニクスである。強いレーザー光と相互作用することによって、通常の光に対するような線形的な応答だけでなく非線形的な応答を示す物質は非線形光学材料と呼ばれている。

非線形光学材料とは、レーザー光の波長を2分の1（第二高調波）や3分の1（第三高調波）にしたり、電圧をかけると屈折率が変化したりするなどの非線形光学現象を示す材料である。非線形光

学材料を用いることによって波長変換素子、光シャッター、光変調素子、光路切り替えスイッチ、光 IC、光メモリーなどの非線形光エレクトロニクス素子が可能となる。

ここで波長変換素子としての非線形光学材料の実用面での有用性について簡単に述べておく。光通信用の光源、コンパクトディスク用光源には半導体レーザーが用いられているが、半導体レーザーは小型であるというだけでなく、注入電流による直接変調が可能であるなど、他のレーザーにはない優れた特徴を有している。この半導体レーザーの発振波長を有機非線形光学材料を用いた波長変換素子により短波長化ができれば、その利用範囲は飛躍的に増大するといわれている。すなわち光源の短波長化により、レーザービーム径をより小さく絞ることが可能となり、光ディスクの高記録密度化、レーザービームプリンターの高精細化が可能となるからである。本研究報告は、新しいタイプの二次非線形光学材料の開発を目指した新規水素結合型分子複合体の二次非線形光学特性

* 本学光工学科専任講師

** 本学光工学科

*** 本学光工学科教授

平成5年8月25日受理

に関する研究成果をまとめたものである。

2. 非線形光学効果

光は電磁波であるから、光が物質に照射されると物質は、電場を印加されたと同じ状態になり分極を生じる。分極 P は電場強度を E とすると (1) 式のように表される。

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (1)$$

ただし、 P_0 は自発分極、 $\chi^{(i)}$ は i 次の電気感受率であり、 $(i+1)$ 次のテンソル量である。 $\chi^{(1)}$ を線形感受率、 $i \geq 2$ となる $\chi^{(i)}$ を非線形感受率という。通常は非線形感受率は小さく、第 3 項以降は無視される。しかしレーザーのような極めて強い電磁場の下では非線形項を無視できなくなり、様々な非線形現象が現われる。

異なる角周波数 ω_1 , ω_2 をもつ二つの光

$$E_1 = E_{10} \cos \omega_1 t, \quad E_2 = E_{20} \cos \omega_2 t \quad (2)$$

を非線形物質に照射すると式 (1) の第 3 項に基づく分極 $P^{(2)}$ は

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \chi^{(2)} E_{10} \cos \omega_1 t \times E_{20} \cos \omega_2 t \\ &= (\chi^{(2)} E_{10} E_{20} / 2) [\cos(\omega_1 + \omega_2) t \\ &\quad + \cos(\omega_1 - \omega_2) t] \end{aligned} \quad (3)$$

となり、 $\omega_1 \pm \omega_2$ の周波数成分が現われる。すなわち、光混合 (和差周波) が見られる。 $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ のときは 2ω の第二高調波発生 (SHG) あるいは $\omega = 0$ の光整流となる。三次の非線形性ではさらに ω_3 の光波が加わるため、式 (1) の第 4 項からは一層複雑な周波数の組み合わせ $\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$ が得られ、 $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ の場合でも入射光電場の相互作用によって種々の現象が現われる。 3ω となる第三高調波発生や、光の周波数は変化しないが光自身の電場強度の 3 乗に比例して分極率 (屈折率) が変化する光の自己収束現象あるいは縮退四光波混合などの現象となる。

二次の非線形効果は 3 階テンソル量に依存するため、分子または分子集合体において反転対称中心が存在すると必然的に $\chi^{(2)} = 0$ となり、SHG は発現しないことになる。しかし 3 次非線形性はこの対称性の制約が無いために多種多様な分子集合体で見られる。

非線形性は無機物質では原子、イオン、あるいは分子イオン間の化学結合にかかわる電子によるものであるが、有機物質では動きやすい分子内非局在 π 電子の寄与による。このように無機物質では主にイオン分極に起因するのに対し、有機物質では格子振動の影響を受けない電子分極に起因するため、大きな非線形分極が得られるだけでなく無機物質よりもはるかに高速な光応答が期待される。

このように有機物質は無機物質に比べて大きな長所を有しているにもかかわらず、現在実用化されている非線形光学材料は、すべてニオブ酸リチウム、リン酸水素カリウムなどを代表とする無機物質であり、有機材料は未だに皆無である。これは材料開発の歴史の違いに起因すると思われる。無機非線形光学材料はそのほとんどが強誘電体、半導体であり古くから電気光学効果などについて研究されてきている。それに対して、有機材料はようやく 1960 年代に入り非線形光学材料としての可能性が示唆され、1977 年にメチルニトロアニリンがニオブ酸リチウムを大きく上回る非線形性を有していることが明らかにされ、それ以来爆発的に材料開発が行なわれるようになった。

有機非線形光学材料の開発では、まず大きな非線形分子分極率を有する分子を設計することが第一の指針である。次に分子の集合体である材料において、分子固有の性能を発揮するように分子を配向させることが必要になる。本研究でもこの二つの指導原理に基づいて新たな有機非線形光学材料の開発を行なった。

3. 水素結合型分子複合体の二次非線形光学特性

3.1 水素結合型液晶

図 1 に示すような、カルボキシル基を有する水素結合供与性分子と、ピリジル基を有する水素結合受容性分子間の選択的な分子間水素結合が本質的な役割を果たす新しい液晶系である水素結合型液晶が東大生産研の加藤隆史らにより報告され、強誘電性液晶、室温で安定な液晶相を形成する系などへの展開がなされている⁽¹⁾。このような水素

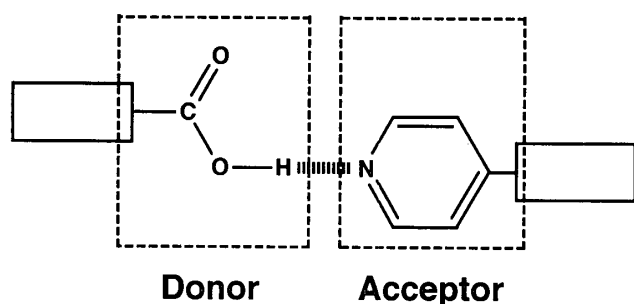
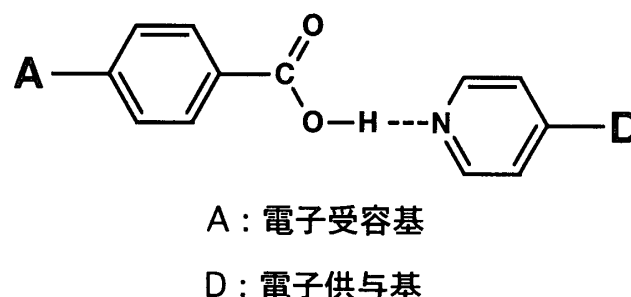


図1. 水素結合供与性分子と水素結合受容性分子の水素結合の概念図



A : 電子受容基

D : 電子供与基

図2. 電子受容基を持つ水素結合供与性分子と電子供与基を持つ水素結合受容性分子間の水素結合分子複合体

結合型液晶では水素結合供与性分子と水素結合受容性分子との様々な組み合わせが可能になり、種々の機能の発現を目指した分子設計が可能になる。われわれは、このような点に着目し水素結合型液晶の二次非線形光学材料への応用を試みた。

液晶相においても、理想的な N 相や Sm 相では反転対称中心があるために二次光非線形性は発現しない。したがって、反転対称中心を持たずに個々の分子の双極子モーメントのベクトル和が 0 とならないような系を設計する必要がある。そこで Sc* 相を有する強誘電性液晶への展開を計ることによって全く新規な高性能光二次非線形水素結合型液晶が得ることができると考えられる。

また液晶を構成する分子としては二次光非線形性の大きなものを選ばなければならない。電子供与基と電子受容基を π 電子系でつないだ構造を持つ、いわゆる D- π -A 系分子では分子内電荷移動に起因する大きな二次非線形性が発現することが知られており、二次非線形光学材料の設計指針の一つとなっている⁽²⁾。

本研究では、このような系を水素結合型液晶に適用するために、図2に示すように電子受容基を持つ水素結合供与性分子（芳香族カルボン酸誘導体）と電子供与基を持つ水素結合受容性分子（ピリジン誘導体）間で水素結合による分子複合体（Hydrogen Bonding Complex : HBC）の構築を試みた。このような光二次非線形水素結合型液晶の構築のために検討しなければならない点は、電子受容基と電子供与基を導入して水素結合が形成されるか、二次光非線形性に有効に寄与する電子供与基から電子受容基への分子間電荷移動が水素

結合を介して生じるか、さらには安定な液晶相が得られるかという3点である。本研究報告では以上の項目についての検討を行なった。

3.2 実験

水素結合型複合体（HBC）は、極性溶媒中に水素結合供与性分子と水素結合受容性分子を等モル量ずつ溶解し、溶媒を加熱蒸発させることによって得た。本研究では極性溶媒として主にピリジン、エタノールを用いた。

第二高調波強度の測定には、励起光源としてスペクトロン社製の Q スイッチ Nd³⁺ : YAG レーザー（波長 1064 nm, パルス幅 6 nsec, 繰り返し周波数 10 Hz）を、ND フィルターでパルスエネルギーを弱くしたものをを用いた。試料から発生した第二高調波は分光器を通し、光電子増倍管の信号をボックスカーで積算し、パーソナルコンピュータで処理した（図3）。なお第二高調波強度測定は粉末法により行なった。温度変化赤外線吸収スペクトルの測定は自作の温度制御ステージを用い、Janssen 顕微フーリエ変換赤外分光光度計により行なった。水素結合型分子複合体の液晶相の同定は示差走査熱量計（DSC）、偏光顕微鏡観察および X 線回折により行なった。

3.3 結果および考察

3.3.1 水素結合型分子複合体の構造

水素結合受容性分子としては、強い電子供与基を有する 4-ジメチルアミノピリジンと弱い電子供与基を有するトランス-4-ブトキシ-4'-スチルバゾールを用いた。また水素結合供与性分子としては、強い電子受容基を有する 4-ニトロ安息香

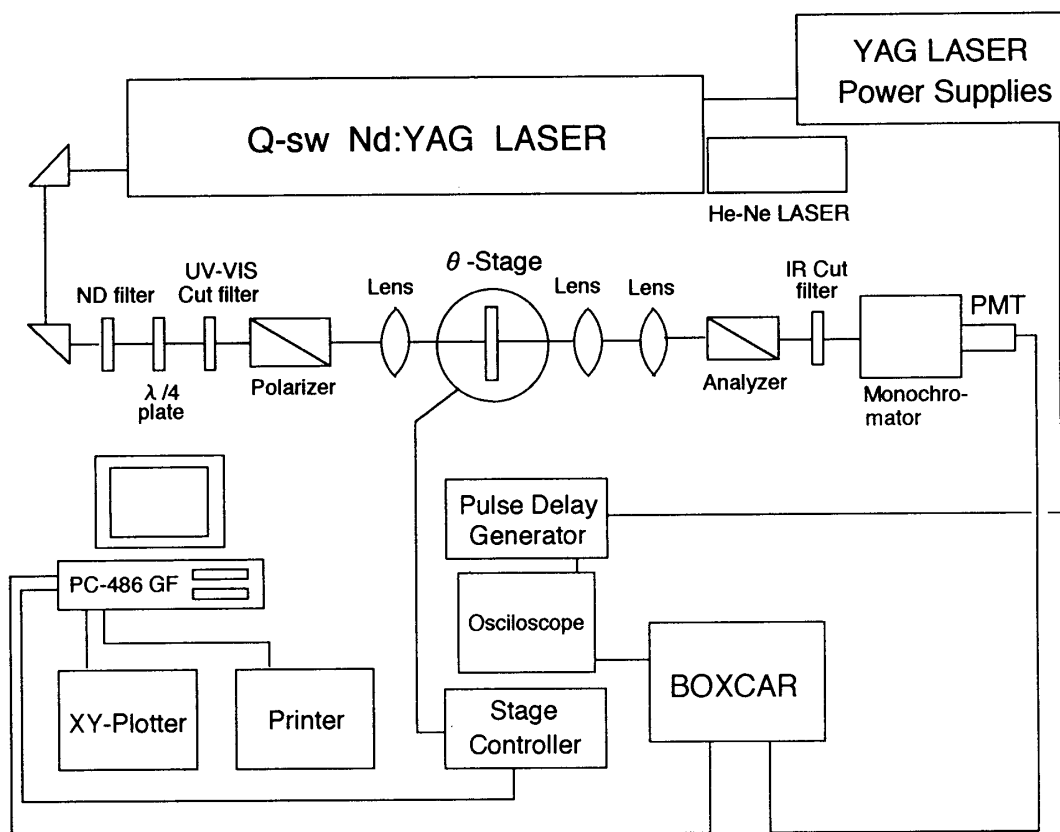


図3. 非線形光学材料評価装置

酸、4-シアノ安息香酸、4-(4-シアノフェニル)安息香酸、4-ジシアノビニル安息香酸と弱い電子供与基を有する 4-n-ブチル安息香酸を用いた。これらの水素結合供与性分子と水素結合受容性分子を極性溶媒に等モル量ずつ溶解混合させ、溶媒を加熱蒸発させることによって結晶性の分子複合体が得られた。これらの分子の組み合わせで得られた HBC を図4に示す。4-ジメチルアミノ安息香酸のような電子供与基を有する水素結合供与性分子と、4-ニトロピリジンのような電子受容基を有する水素結合受容性分子での組み合わせでは HBC は得られなかった。

これらの分子複合体の組成を調べるために、元素分析と質量分析を行なった。HBC 1 と HBC 2 についての元素分析結果を表1, 2に、質量分析結果を図5, 6に示す。元素分析結果から HBC 1 と HBC 2 はともに、水素結合供与性分子と水素結合受容性分子が1:1で複合体を形成しているとした場合の計算結果と良く一致していることがわかった。また質量分析結果から HBC 1 では分子

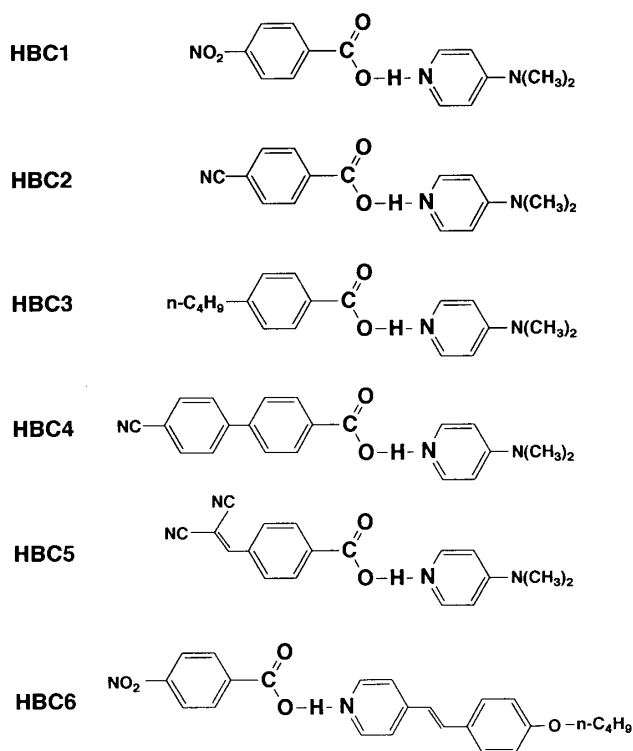


図4. 本研究で得られた水素結合型分子複合体

表 1. HBC1 の元素分析結果

	calcd(%)	found(%)
C	58.13	58.14
H	5.23	5.36
N	14.53	14.53

表 2. HBC2 の元素分析結果

	calcd(%)	found(%)
C	66.90	66.84
H	5.61	5.44
N	15.60	15.56

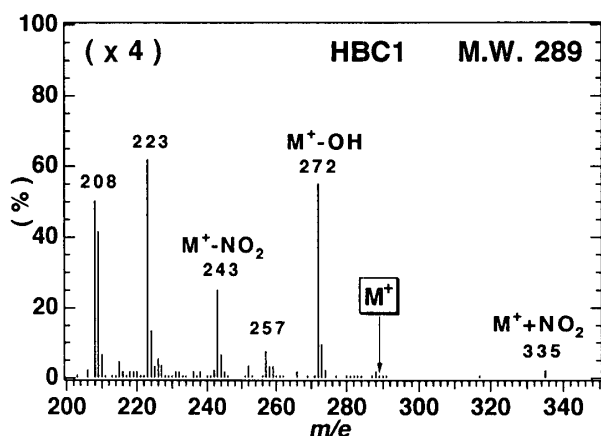


図 5. HBC1 の質量スペクトル

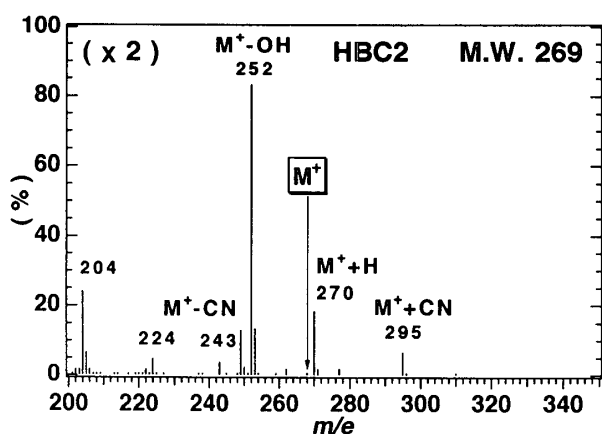


図 6. HBC2 の質量スペクトル

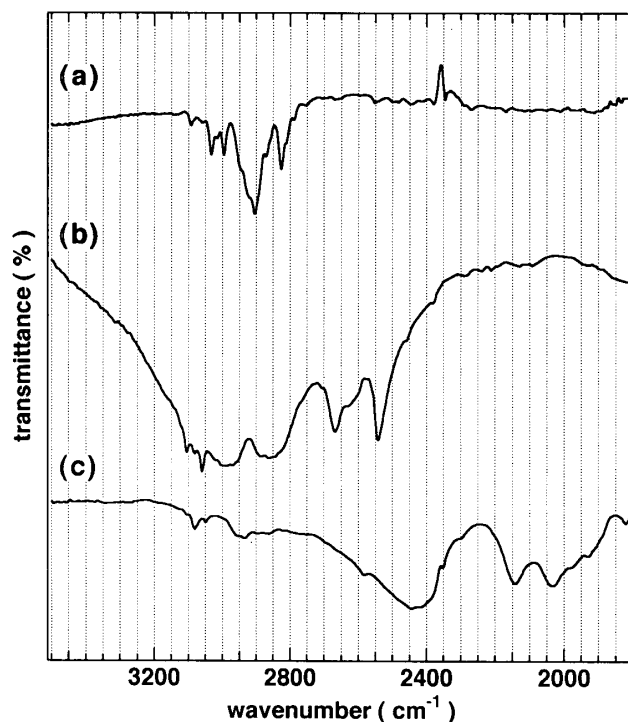


図 7. (a)ジメチルアミノピリジン, (b)4-ニトロ安息香酸, (c)HBC1 の FT-IR スペクトル 1

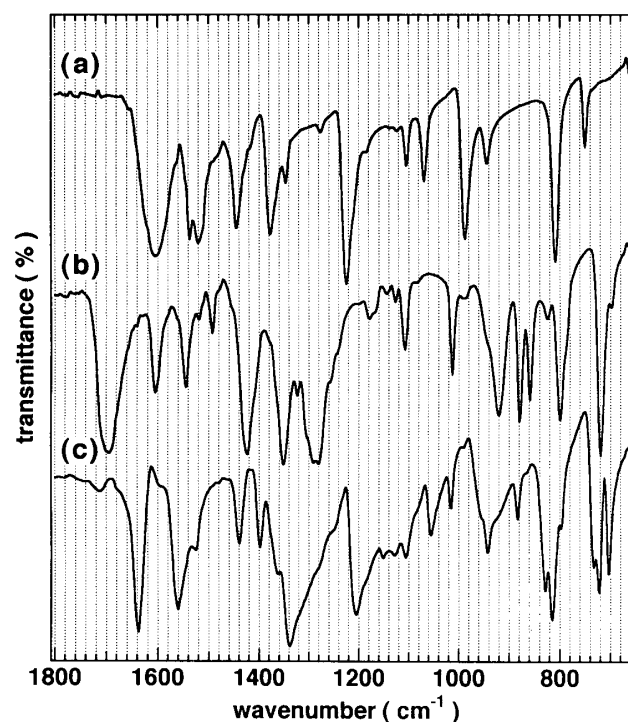


図 8. (a)ジメチルアミノピリジン, (b)4-ニトロ安息香酸, (c)HBC1 の FT-IR スペクトル 2

量 289 に, HBC 2 では分子量 269 にそれぞれ分子複合体の親ピークが見られている. これらの結果から, ここで得られた HBC は水素結合供与性分子と水素結合受容性分子が 1 : 1 で複合体を形成

していることが明らかになった.

カルボキシル基による水素結合でカルボン酸が二量化する現象は古くから知られており, 水素結

合による分子構造変化は赤外吸収スペクトルによって詳しく研究されている。同種カルボン酸間の二量体の場合には、赤外吸収スペクトルでOH伸縮振動に帰属される幅広い吸収帯が 3000 cm^{-1} 近辺に見られる。しかし、カルボン酸がより強い塩基であるピリジル基と相互作用し、水素結合を形成すると、この吸収は低波数側にシフトし 2500 cm^{-1} および 1900 cm^{-1} 近辺に現われる。これはOH結合が弱くなったことを意味しており、カルボキシル基-ピリジル基の水素結合がカルボキシル基同志の二量化による水素結合よりも強いことを示すものとされている。図7にHBC1の高波数領域の赤外吸収スペクトルを示すが、4-ジメチルアミノピリジンおよび4-ニトロ安息香酸単独

の場合には見られないピークがHBC1では 2400 cm^{-1} および 2100 cm^{-1} 近辺に見られる。このことはHBC1で水素結合が形成されていることを示している。また図8から4-ニトロ安息香酸では 1700 cm^{-1} に見られるC=O伸縮振動がHBC1では 1640 cm^{-1} まで低波数シフトしていることがわかるが、これは水素結合を形成することによってカルボニル基のC=O結合が弱まっていることを示している。他のHBCでも同様な赤外吸収スペクトルが得られた。

以上に述べてきたように、電子受容基を有する水素結合供与性分子と電子供与基を有する水素結合受容性分子間で、水素結合に起因する分子複合体(HBC)が得られることが明らかになった。

3.3.2 分子間電荷移動

紫外・可視吸収スペクトルにより分子間電荷移動についての検討を行なった。図9にHBC1, 2, 3の紫外・可視吸収スペクトルを示す。これらのHBCは水素結合受容性分子として4-ジメチルアミノピリジンを用いており、電子供与基であるジメチルアミノ基を有している。またHBC1, HBC2は水素結合供与性分子にそれぞれ強い電子受容基であるニトロ基とシアノ基を有しているが、HBC3は弱い電子供与基であるn-ブチル基を有している。HBC1およびHBC2のスペクトルには原料には見られないピークが400 nm付近に見られるのに対して、HBC3のスペクトルには見られないことがわかる。これらのピークは水素結合を介する電子供与基から電子受容基への電荷移動に基づく電荷移動吸収帯と考えることができる。しかし、このような水素結合を介する分子間電荷移動は一般的にはあまり知られておらず、紫外・可視吸収スペクトルだけからは断定できないので、非経験的分子軌道計算により電荷移動機構の詳細について理論的に検討中である。この電荷移動が電子供与基から電子受容基への電荷移動に起因するのか、あるいは水素結合部分でのプロトンジャンプに起因するのかは現時点では明確にすることはできないが、電子状態の何らかの変化が生じていることは確かである。

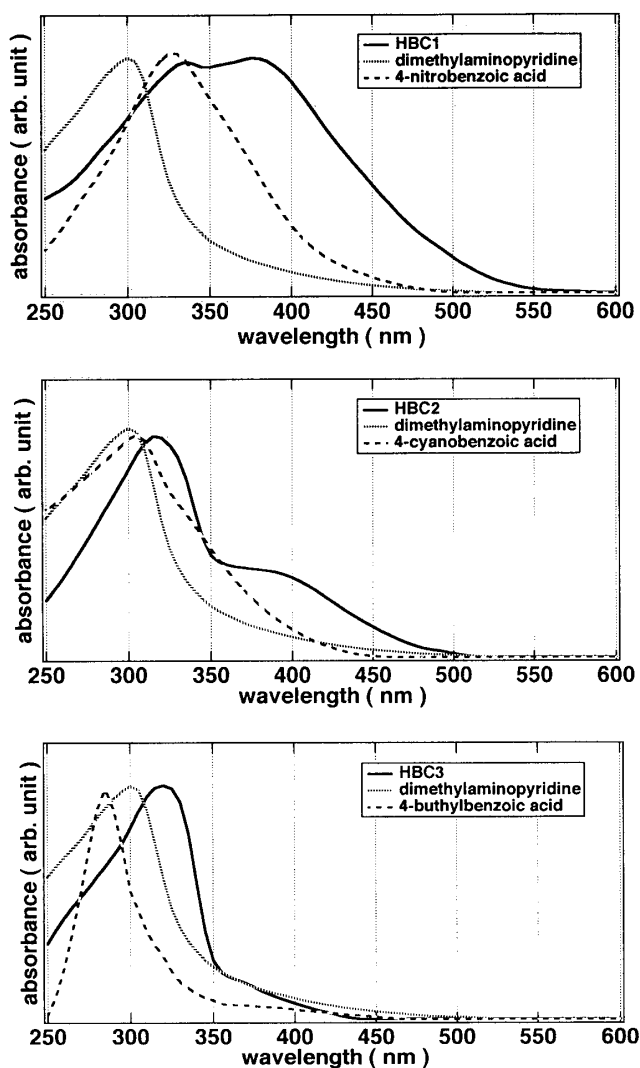


図9. HBC1, HBC2, HBC3の紫外・可視吸収スペクトル

表 3. 水素結合型分子複合体の SHG 強度

Compound	SHG intensity
Urea	1.00
HBC 1	1.07
HBC 2	0.93
HBC 3	1.11×10^{-2}

4-cyanobenzoic acid	9.02×10^{-4}
4-nitrobenzoic acid	1.46×10^{-3}
4-butylbenzoic acid	9.02×10^{-4}
dimethylaminopyridine	—

3.3.3 二次非線形光学特性

既に述べたように、このような電荷移動の生じている系では二次非線形性の増大が期待できる。表 3 に SHG 強度の測定結果を示す。電荷移動吸収の見られる HBC 1 および HBC 2 では尿素分子に匹敵する SHG 強度が得られるのに対して、電荷移動吸収の見られない HBC 3 では尿素分子の僅か 1% 程度の強度しか得られなかった。このように HBC においても、電荷移動に起因する二次非線形性の増大を確認することができた。このことは新規な二次非線形光学材料の設計という点で非常に意義のあることである。高い分子配向を有する液晶系への展開を計れば、変換効率の高い二次非線形光学材料が得られることを示唆している。

3.3.4 液晶性水素結合型分子複合体

水素結合供与性分子として 4-ニトロ安息香酸、水素結合受容性分子としてトランス-4-ブトキシ-4'-スチルバゾールを用いた場合には、液晶性を示す HBC 6 が得られた。以下にこの水素結合型液晶について述べる。HBC 6 の DSC を図 10 に示す。昇温過程においては 90°C, 105°C, 124°C, 129°C にそれぞれ吸熱ピークが、降温時には 113°C に発熱ピークが見られる。このことから HBC 6 は複数の相転移点を持つモノトロピックな液晶であることが推測される。偏光顕微鏡観察から 90°C 以下では結晶状態にあり、90°C から 130°C の温度範囲で液晶相を形成し、130°C 以上で等方相になっていることが明らかになった。そこで X 線回折によって液晶相の同定を行った。図 11, 12 に X

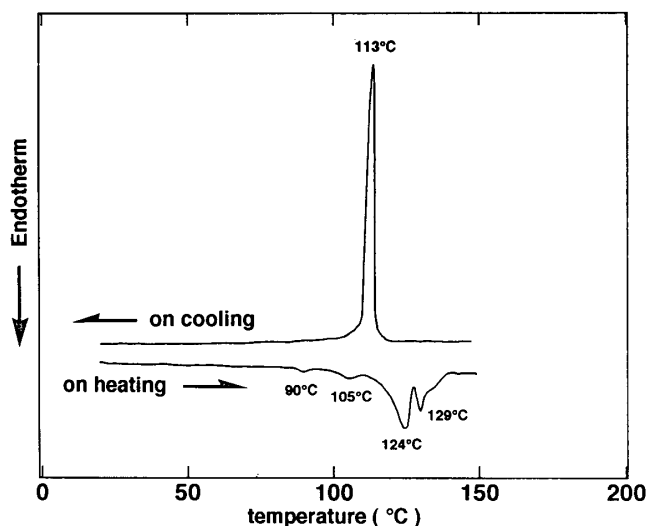


図 10. HBC6 の熱分析 (DSC) 曲線

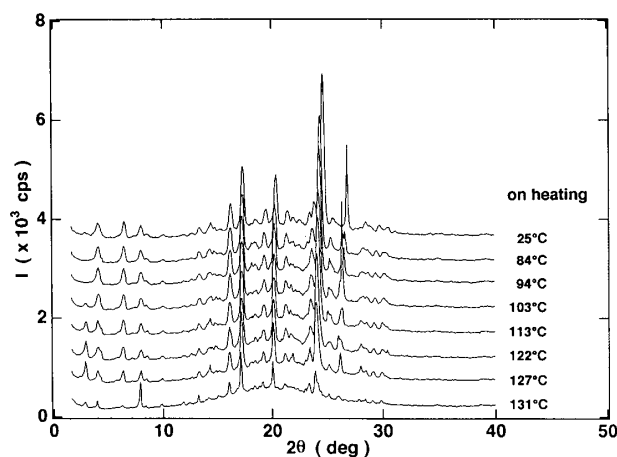


図 11. HBC6 の X 線回折強度の温度依存性 (昇温時)

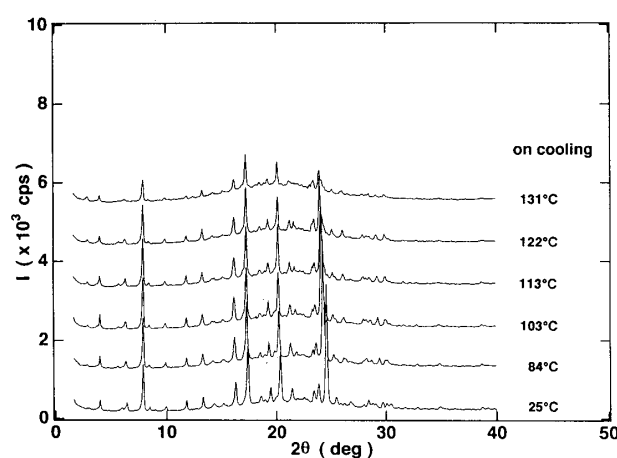


図 12. HBC6 の X 線回折強度の温度依存性 (降温時)

任研究員長瀬裕博士，研究員根本修克博士，秋山映一修士の多大なる御協力に感謝致します。さらに水素結合型液晶の発案者であり，多くの御助言を頂いた東京大学助教授加藤隆史博士に御礼申し上げます。

文 献

- (1) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8533 (1989)
T. Kato, H. Kihara et al., *Macromolecules*, **25**, 6836 (1992)
U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6630 (1992)
T. Kato, H. Adachi, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, **1992**, 265
M. Fukumasa, T. Kato, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Chem. Lett.*, **1993**, 65
U. Kumar, J. M. J. Fréchet, T. Kato et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1531 (1992)
- (2) D. S. Chemla, J. Zyss Ed. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press: New York, **1987**, Vols. 1 and 2.
D. J. William Ed. *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series 233; American Chemical Society: Washington, DC, 1983
J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad Ed. *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, NATO ASI Series, Series E. Applied Sciences, Vols. 194; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1991
S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky Ed. *Materials for Nonlinear Optics*: ACS Symposium Series 455; American Chemical Society: Washington, DC, 1991
C. Flytzanis, J. L. Oudar Ed. *Nonlinear Optics Materials and Devices*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986
A. J. Heeger, J. Orenstein, D. R. Ulrich Ed. *Nonlinear Optical Properties of Polymers*; Material Research Society Symposium Proceedings: Pittsburgh, 1978, Vol. 109.