

## 第 5 章 総論

### 5.1 結言

我々は SHEW (second-harmonic generation with the evanescent wave) 法を粉末試料に対する有効な非線形光学特性評価法として提案してきた。この方法は、粉末試料を用いても、試料の位相整合条件によらず定量的な測定が可能であるというメリットを持っている。従って、単結晶試料の作製の必要がなく、簡便に評価できるので、物質のパラメータを少しずつ変えていったときに、SH活性がどのような傾向を示すか調べるような系統的な測定に適している。ここでは基の一部を変えた一連の誘導体や、混合比を変えた混合物にこれを適用した。それにより、トラン誘導体である 2-alkylcarboxamido-4'-methoxy-4-nitrotolan に関しては、反転対称性をくずしSH活性とするキーとなるのが、分子間水素結合であることを明らかにした。

しかし SHEW 法でも、試料が粉末である限り、結晶の向きと光の偏光方向の関係を一義的に決めることはできない。よって  $d$  テンソルの成分までは求めることができず、実効的な値しか得られなかった。一方、メーカーフリッジ法は単結晶を用いるため、 $d$  テンソル成分まで求めることのできる測定法である。しかし、有機物の場合特にそうであるように、良質な単結晶を得ることは難しい。また、単結晶が得られても、研磨や切削が難しいために光学軸を含んだ結晶面が得られないような場合には、メーカーフリッジ法で得られる結果は  $d$  テンソル成分に結晶軸の傾きを乗じたものの加算となるので、解析がほとんど不可能であった。我々が新規に作製したトラン誘導体 2-ethoxycarboxamido-4'-benzyloxy-4-nitrotolan も光学軸を含む結晶面を出すことができず、自然成長面でメーカーフリッジを測定した。しかしそれでは  $d$  の各成分を求めることはできなかった。このような試料に対し、SHEW 法を測定し、その結果と組み合わせることで  $d$  テンソル成分を求めることができた。これにより、トラン誘導体 2-ethoxycarboxamido-4'-benzyloxy-4-nitrotolan が、設計どおり

ほぼ1次元的な分子で、最大の  $d$  テンソル成分が  $d_{33}$  で、 $39 \pm 8$  pm/V , *meta*-nitroaniline の  $d_{33}$  の 2.6 倍という高い非線形性を示すことが明らかにできた。

これは、粉末試料に対する SHEW 法の結果を、空間平均を考慮して解析することによって可能になったことである。これまでは、SHEW 法で得られる信号強度を、実効的な  $d$  を仮定してその 2 乗に比例するものとしていたが、実際にはそれは空間的にばらばらな方向を向いた微結晶から発生する SHEW 信号の和である。従って、 $d$  のテンソル成分を空間的に平均したもので、粉末 SHEW 法で得られる  $d$  を厳密に表すことができた。これを利用することで、 $d$  の各成分からの SHEW 信号への寄与が明らかにでき、これまでより多くの情報が得られるようになった。これらの定式化に不可欠である、結晶からの SHEW 信号の解析を、簡単な例である水晶に対して行い、理論と実験とが非常によくあうことも確認した。

*para*-nitroaniline と *N*-ethyl-4-nitroaniline の融解による混合物試料に SHEW 法を適用した例では、混晶を作ることによって SH 不活性な物質から SH 活性な物質を作り、粉末 X 線回折を併用して、その新たにできた混晶の 2 次非線形光学定数を  $86 \pm 16$  pm/V と見積もった。また、上に述べたような SHEW 法の解析を用い、形の似た分子である 2-methyl-4-nitroaniline と照らし合わせて、混晶中の分子の配向状態について考察した。その結果、混晶中ではすべての分子が平行に並んでいることを明らかにできた。従って分子の軸の方向に沿った非線形光学定数成分が最大で、 $d_{11} = 228 \pm 43$  pm/V という非常に大きな値を持つことを示した。

非線形光学定数  $d$  は結晶構造および分子の配向を反映しているため、逆に  $d$  を結晶構造のプロープとして用いることができる。SHEW 法を利用すれば粉末状態の試料しか得られず、X 線による構造解析ができないような試料に関しても、反転対称性の有無だけでなく分子の向きまで、定量的な構造の知見を得ることができる。このような手法は、非線形光学材料として開発された材料ではなくても、結晶に反転対称性がなければ適用できる方法である。よって SHEW 法の解析を厳密にすることで、非線形光学材料探索のみならず、結晶の分子の配向の決定へ応用できるということである。結晶工学の分野では結晶系を人工的に制御しようという研究がなされている。従来は単結晶を作成し X 線回折を用いて評価するという方法をとっているため時間と手間が掛かり、帰納的研究は困難であった。しかしここで用い

た手法では、単結晶を作りえない材料についても結晶に関する知見を得ることができ、結晶工学における新しい測定手段となることが期待される。こうしたことは結晶工学における新しいアプローチの提案と言える。

## 5.2 将来の展望・課題

SHEW法は、その名のとおり2次の非線形光学特性の評価法である。しかし、全く同じ原理で3次の非線形光学特性も評価できる。3次の非線形性を測定するのにもメーカーフリッジ法は有効な測定法の一つとして使われており、この論文で示した、SHEW法とメーカーフリッジと組み合わせてテンソル成分を求める手法は、3次の非線形性に対しても拡張の可能性はある。

有機物は、一部の基を変えただけでその性質を様々に変えていく。また、有機物結晶の大半を占める分子性結晶は、結晶化における条件でその結晶系を色々にとりうる。あるいは混合物のように、積極的に結晶構造を制御しようという試みも為されている。単結晶をそれぞれ作製して厳密に評価することも最終的には不可欠であるが、こうした有機物の多様性に対しては、迅速に物性を測定できる方法、系統的な評価のできる方法が必要となる。パラメータを変えて多くの試料を用意したとき、試料によっては単結晶作製が極めて困難で、系統的なデータが欠落することもしばしば起こる。この論文中で扱ったような混合比を様々に変えた混合物や一連のトラン誘導体といった系では、その2次非線形光学特性の変化は、まさにこうした系統的な評価が重要であった。2次非線形性が、材料の結晶系や分子の配向と密接な繋がりがあることを考えると、ここで示したSHEW法による評価は、非線形特性評価のみならず結晶工学への貢献も期待されるものである。