第 4 章　混合物の非線形性と分子配向測定

4.1　混合物の非線形性と分子の配向

ここでは，SHEW法を粉末状態の混合物試料に適用して，結晶内での分子配向状態を調べた。

有機の非線形光学材料の研究の発展は，分子あたりの非線形性を制御することをかなりの程度で可能にした。即ち超分極率の大きな分子にするための指針は出そろっている。しかし，デバイス化を考えた場合，分子あたりの非線形性がいかに大きくても，反転対称性の結晶を作ってしまうと，バルクでの性能は0になってしまう。さらに有機物で超分極率の大きな分子は，基底状態での双極子が強いこともあり，互いに反平行になって双極子を打ち消しあうよう並んでしまうことが多い。そのため，新規材料を開発するほかにも結晶構造を積極的にかえようという試みも多くなされてきた。これを制御するために，3章でも述べたような，分子間水素結合や立体障害をおこす基の導入などがはかられている。このような方法は，分子に非線形性に関する部分以外の余分な基を多く付けることになり，その結果，全体としての非線形性を“希釈”しかねない。

para-nitroaniline (p-NA) はそのような基がつかない，基本的な非線形分子として古くから研究されてきた。これはβは大きいが結晶化すると反転対称のある，SH不活性な結晶系になる[1)]。これまでも，準安定状態の結晶を利用する[2)]，包接化合物を作る[3)]，高分子の膜にゲスト分子として混合するなど[4)]利用がはかられている。また，この大きなβを活かすため，p-NAによく似た物質と混ぜて混晶を作らすという研究も為されている[5),6)]。我々はこの混晶における結晶系の変化をSHGで評価しようと試みた。そこで我々は，このような複数の有機物からなる混晶の非線形光学定数をSHEW法を用いて評価し，混合比による非線形性の変化を調べた。SHEW法ならば従来の粉末法より定量性があり，また，複数の有機物の微結晶の混合状態で一部の結晶だけがSH活性であり，またそれを物理的に他から分離する

のが難しい場合にも有効に適用できるからである。さらに，混合物中で構造の変化した結晶の量を粉末X線回折から推定し，SHEW法の結果と比較検討することにより，新しくできた混晶の d 定数並びに混晶中の分子の向きを決定した。

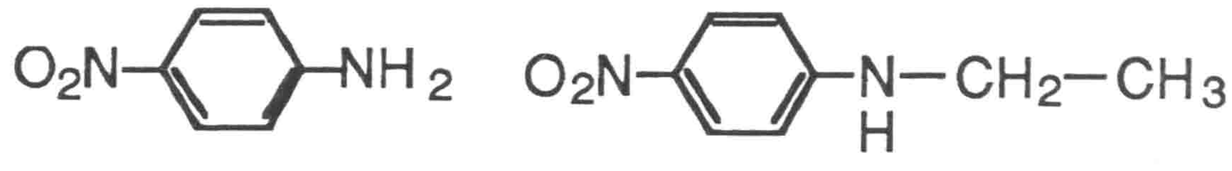
材料を混合することで異なる物性を得る例は，p-NA 以外の材料でも新しい材料開発の手法としていくつかの例がある[7]。大きな非線形性を求める以外にも，二分子結晶の固体光化学[8]なども研究されており，結晶工学や固体物理の面からも興味深い事柄となっている。

なお，ここでは別々の複数の結晶が混在する微結晶混合物を混合物と呼び，複数の物質が混合し均一な結晶を作るとき，たとえば二種類の分子の混晶ならば二分子結晶のことを混晶と呼ぶ。

4.1.1 試料の調整と実験

試料の調整は文献に従って行った[9]。p-NA とそれによく似た物質である *N*-ethyl-4-nitro aniline (NENA) を混合した。これはp-NA のアニル基の水素の一つをエチル基でおきかえたものである。図4.1にそれらの分子を示す。p-NA は不純物の混入により容易に弱い高調波を発生するため，純粋な p-NA を得る際には，不純物による影響を避けるため，p-NA を昇華精製した後，メタノールを溶媒としてシリカゲルのカラムにかけて不純物を取り除き，再結晶化した。同様に，NENA については溶媒をベンゼンに変えて行った。それぞれ単体で２次高調波を発生しなくなるまでこの精製を繰り返した。精製した原料をよくすりつぶし，所望のモル比になるよう秤量して小さな瓶に合わせていれる。p-NA，NENA の融点はそれぞれ 149 ℃，96～98 ℃ であるので，混合物を 150 ℃ のオイルバスにつけて融解し，20 ℃ / sec の速さで室温まで冷却された。試料は室温では熱の影響を受けて不安定なため，-80 ℃ に保管した。混合比による変化を観測するためにNENAのモル比が全体の 0 から 25，35，40，45，50，65，80，100 % の試料を調整した。

粉末X線の測定では内部標準法[10]を用いるため，試料に標準試料としてすりつぶした NaCl を一定量混入し，このピーク面積を用いてX線強度をキャリブレイトした。



p-nitroaniline (p-NA)　　*N*-ethyl-4-nitroaniline (NENA)

図4.1　混合物の原料分子

4.1.2　結果と考察

混合前の試料はどちらもSH活性はない。それにもかかわらず，融解混合して作成した混合物は大きな非線形性をみせた。図4.2に試料の配合比による d^2 の値の変化を示す。これはそれぞれの混合比の試料について，SHEW法を行い，m-NA と比較して d^2 の値を求めたものである。

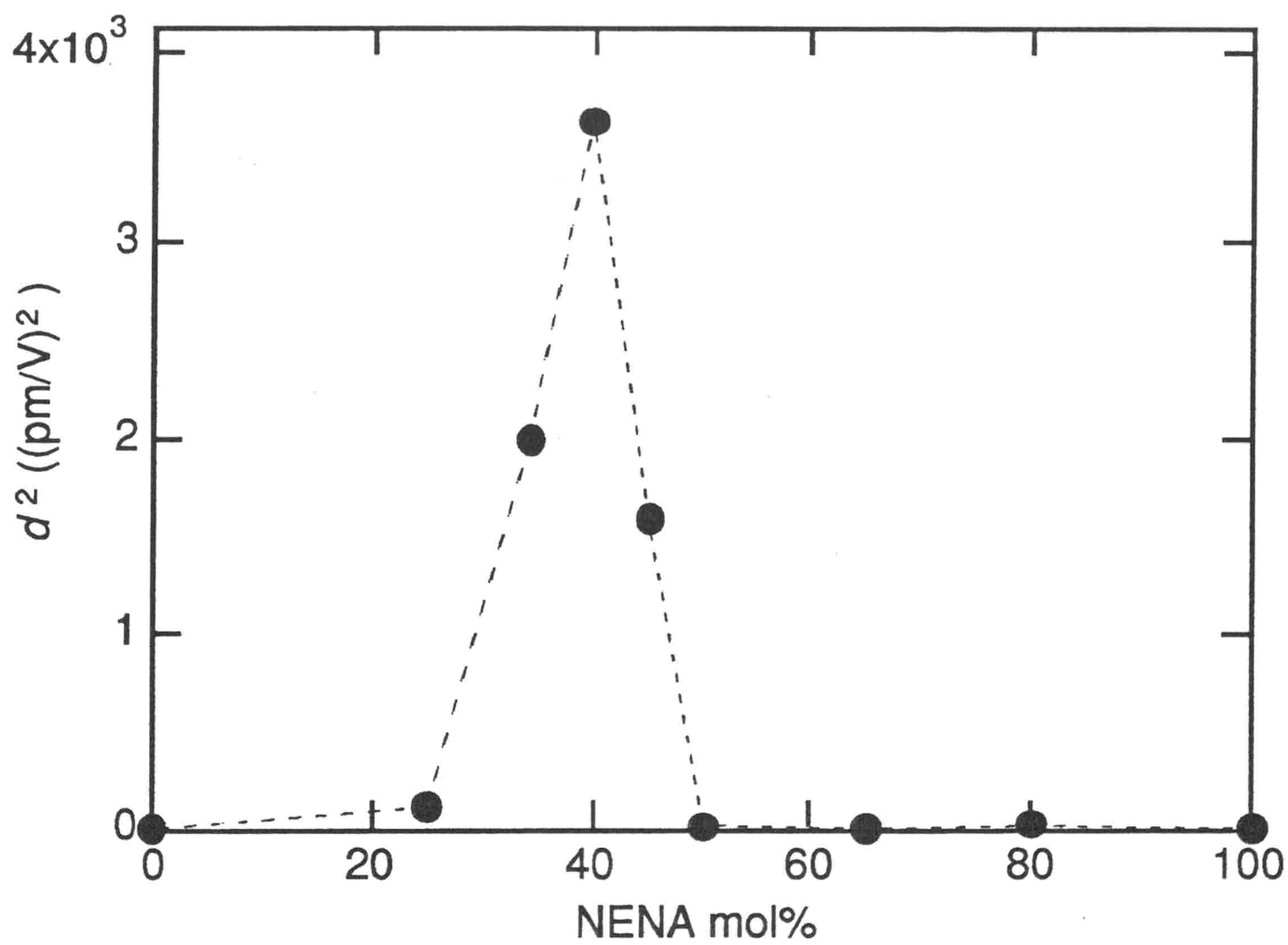


図4.2　p-NA とNENAの混合物のd^2の 混合比による変化。

このように大きな非線形性を示すということは，二つの分子の混晶を作ることによって異なる結晶系（反転対称性のない結晶系）を持つ，新たな結晶ができていることを示唆している。混合前の試料に非線形性がないことは実験結果を解釈しやすいものにしている。混合物中でSHを発生させているものが即ち新たにできた混晶であるからだ。実際にできた混合物の中には，混合比によって新たにできた混晶と，残った出発物質が含まれている。これらは結晶構造が異なるためその量は粉末X線回折で見積ることができる。種々の混合比の試料のX線の回折スペクトルを図4.3に示す。p-NAにも，NENAにも帰属されないX線のピークが見られる。ピークの大きさから新たに生じた結晶の量を測るため，NaClをすりつぶしたものを一定量試料に混ぜ，31.5度付近に見られるNaClのピーク面積でスペクトル全体を較正してある。混晶に特有と思われるピークを矢印で示してある。

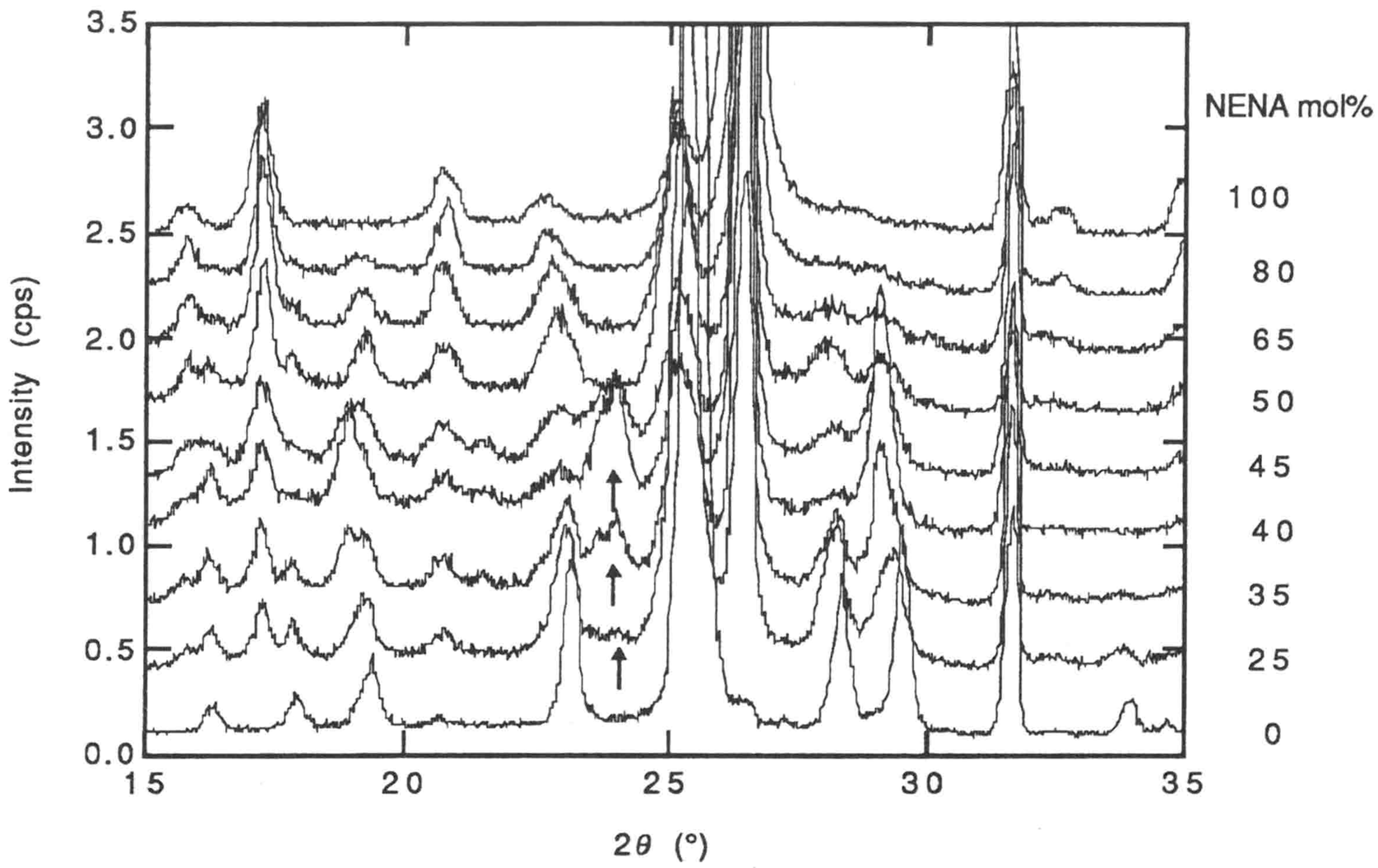


図4.3　種々の混合比の試料のX線回折スペクトル。スペクトル全体は，31.5度付近に見られるNaClのピーク面積で較正してある。矢印で示したのは混晶に特有なピーク。

NENAの混合比に対してそのピーク面積をプロットしたものが図4.4である。比較のために図4.2と重ねてある。これを見ると非常に良い対応が付けられることがわかる。このような量的な対応により，混合によって構造の異なる新たな結晶ができたこと，そしてそれが２次非線形光学活性な結晶であることが証明された。

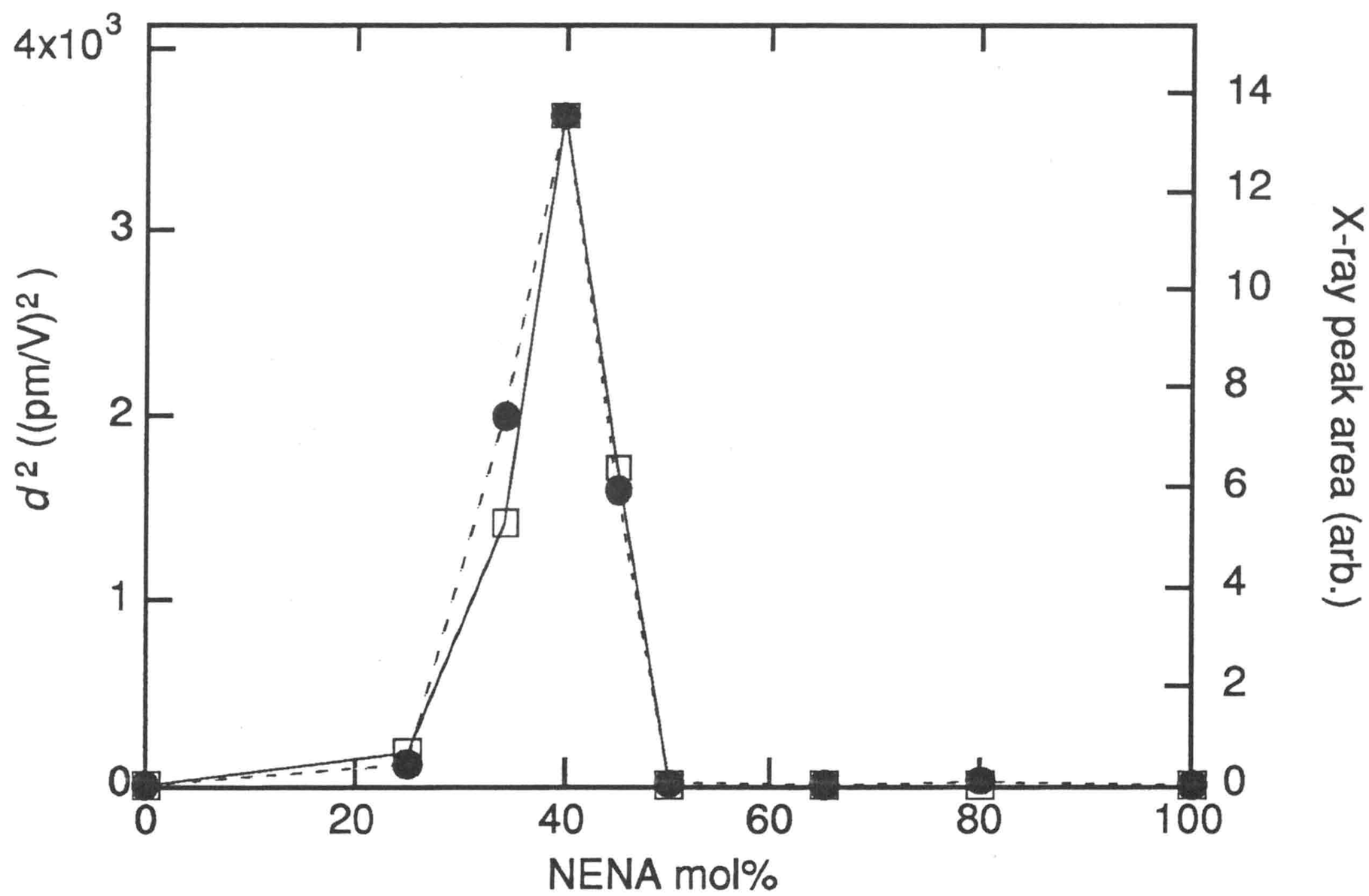
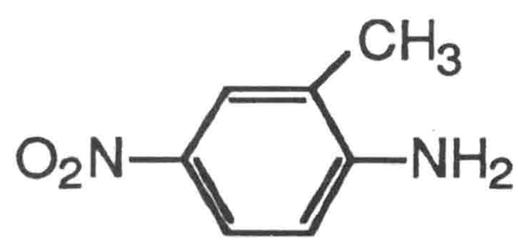


図4.4　SHEW法で測定されたd^2と，図4.3で観測された混晶に特有なX線の回折ピーク面積の比較。●がd^2，□がX線のピーク面積を表す。

ここで揃えた配合比の試料に関するかぎり，NENA の濃度が 40 mol% のところでSHEW強度が最大となっている。NENA 濃度が 40 mol% のところでの p-NA，NENA に特徴的なX線のピークの減少分と混晶に特徴的なピークの増加分から，全体に対し混晶の量は49 ± 13 mol% と算定された。したがって，先に示した m-NA の値と比較することによって，混合物全体では 60 ± 8 pm/V という値を得たが，混晶だけではこれより高い d を持つことになる。ここで，各微結晶から発生する２次高調波はそれぞれインコヒーレントなので，観測される全体の２次高調波パワーはそれらすべての足しあわせである。また２次高調波のパワーは d^2 に比例するため，混合物全体の d^2 はSH活性な混晶の濃度に比例する。従って，混晶の d は $(60\pm8)/\sqrt{(0.49\pm0.13)} = 86 \pm 16$ pm/V となる。

次にこの値を用いて，分子が混晶の中でどれほど配向しているか考えてみる。p-NAからの類推で作られた 2-methyl-4-nitroaniline (MNA) をモデルとして考える。図4.5にその分子構造を示す。



2-methyl-4-nitroaniline (MNA)

図4.5　MNA分子

この分子はp-NAによく似ているが，methyl基があるために反転対称性を崩した結晶構造をとる。そのため，有機非線形材料の中でも抜群の大きさの d テンソル成分を持っている。これまでにも数多くの研究が為されており，非線形光学特性や結晶構造も測られている[11)-13)]。それによると，ドナーであるアミノ基からアクセプターのニトロ基へベンゼン環を通り抜けて電荷移動が起こり，この方向にそって大きな超分極率 β がある。これはほぼ１次元的であって，結晶中ではそれらの分子が互いに傾いている角度 ψ は21° である[11)]。（図4.6）混合物ではこの角度 ψ がどのくらいになるのかSHEW法の結果かから見積もってみる。

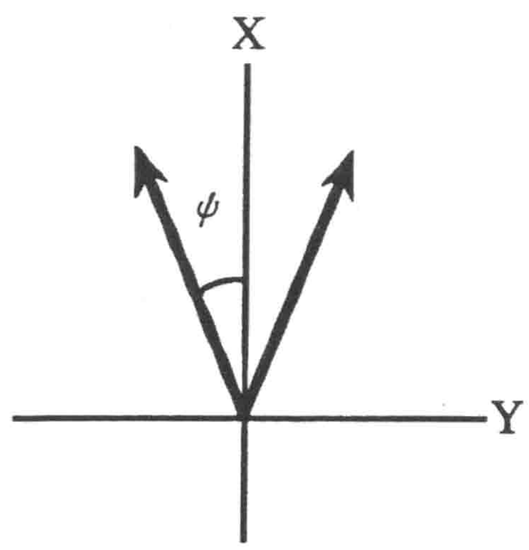


図4.6　MNA分子の向き

図4.6に示したようなβの配置の場合，１８個のdテンソルの中で値を持つのは，$d_{XXX}=d_{11}$，$d_{XYY}=d_{12}$，$d_{YXY}=d_{26}$の三つである。従って2.3節であげたdの空間平均の式は，

$$\langle d^2 \rangle = 1/7d_{11}^2 + 6/35d_{11}d_{12} + 9/35d_{26}^2 \tag{4.1}$$

と簡単になる。d_{11}，d_{12}，d_{26}はψの関数となり，

$$\begin{aligned} d_{11} &= d_0 \cdot \cos^3\psi \\ d_{12} &= d_0 \cdot \cos\psi \sin^2\psi \\ d_{26} &= d_0 \cdot \cos\psi \sin^2\psi \end{aligned} \tag{4.2}$$

とかける。ここでd_0は，MNAでψが0となった場合にとりうる，最大のdテンソル成分d_{11}の値で，224 pm/Vである[14]。これにより，式(4.1)の右辺はψの関数にすることができる。この式の左辺は先にSHEWの測定から求められた混晶のd，86 pm/Vに等しいので，これからψを求めると，$\cos\psi = 1.00$となり，ψは0と考えよい。従って，混晶中では，分子は平行に並び，分子の非線形性を最も有効に引き出すような形を取っているということが推測される。

ここで，d_0の値として，MNAの値そのままを用いた，すなわち，混晶のβや密度をMNAと同じとして考えたが，それに補正を加えてみる。βとして，混晶中のp-NAとNENAの濃度を考慮し，両者のβを平均した値を混晶のβとして用いる。このβを求める

のにMOPACによる計算を行った。

βの計算は農工大学の渡邊敏行助手と宮田清蔵教授の指導のもと，MOPAC Ver.6を用いて計算した。このバージョンでは得られるβは，周波数0の点での値である。実験と照らし合わせるため，Nd:YAGの基本波でのβを求める。それには二準位モデルで近似したdispersion factor Fを用いる。Fは次式のように書かれる[15]。

$$F = \frac{1}{\left[1-\left(\frac{2\hbar\omega}{W}\right)^2\right]\left[1-\left(\frac{\hbar\omega}{W}\right)^2\right]} \tag{4.3}$$

ここでωは入射光の周波数，Wは最大吸収波長から求めた基底状態からの遷移エネルギーである。

MOPACの計算によると，p-NA，NENAどちらもベンゼン環の両端にドナーとアクセプターを付与した形なので，一次元的な分極をもった分子と見做してよく，βテンソル成分の中でβ_{xxx}が最大であった。波長1064 nmでのp-NAのβ_{xxx}は16.2×10^{-30} esuである。一方NENAは同じくβ_{xxx}が23.5×10^{-30} esuであった。従って，混晶のβとしては，X線のピークの減少分から求めた混晶中のp-NAとNENAのモル比（それぞれ39 mol%，10 mol%）にあわせてp-NAとNENAのβ_{xxx}から計算した値，$(0.39\,\beta^{p\text{-}NA}_{xxx} + 0.10\,\beta^{NENA}_{xxx}) / (0.39 + 0.10) = 17.7\times10^{-30}$ esuとした。

また，密度の補正を考えたとき，MNAの場合は分子同士が傾いて並んでいるので，その分密度が低いと考えられる。しかし混晶じたいの密度は求められないのでp-NAの密度[16]を代わりに用いることにする。

この密度とβで式(4.1)を補正すると，$\cos\psi = 1.04$となり，やはりψは0と考えよい。よって，混晶中では，分子は平行に並び，最大のdテンソル成分は分子の方向に現れる。その大きさは，(4.1)，(4.2)で$\psi = 0$として計算して，228 ± 43 pm/Vとなることがわかった。この値は，MNAの$d_{11} = 182 \pm 46$ pm/V[14]の1.3倍である。

4.1.3　まとめ

p-NA，NENA の２種類の分子を混合・融解して作製した混合物は，出発材料がSH不活性であるにもかかわらず高い非線形特性を示し，反転対称を持たない結晶系を有する新たな混晶が生成されたことを示す。混合物中に含まれるSH活性な混晶だけを結晶化させてとりだすことは難しかったため，SHEW法を混合物の粉末微結晶試料に適用し，混晶の非線形光学定数 d を見積った。試料は混晶と原料物質との混合状態であるが，SHEW法では粉末状態で定量的な測定ができるので，粉末X線の結果と合わせて $\sqrt{\langle d^2 \rangle} = 86 \pm 16$ pm/V と求めることができた。また，MNA と比較することにより，この混晶中で分子がほぼ同じ方向を向いて並んでいることを示唆した。それはMOPACの計算による β と p-NA の密度で補正しても同様の結果となった。そのため，d の成分で，有機物最大級の MNA の1.3 倍という大きな値を示した。

参考文献

1) K. N. Trueblood, E. Goldish and J. Donohue, *Acta Cryst.* **14**, 1009 (1961).

2) Y. Hwang, B. A. Garetz and Y. Okamoto, *Opt. Lett.* **17**, 487 (1992).

3) F. Marlow, J. Caro, L. Werner, J. Kornatowski and S. Dahne, *J. Phys. Chem.* **97**, 11286 (1993) ; S. Tomaru, S. Zembutsu, M. Kawachi and M. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1207 (1984).

4) T. Watanabe, K. Yoshinaga, D. Fichou and S. Miyata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 250 (1988) ; T. Miyazaki, T. Watanabe and S. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1724 (1988).

5) D. Y. Chen, N. Okamoto, T. Sasaki, S. Tasaka and R. Matsushima, *IEICE Transactions* **E 74**, 946 (1991) ; N. Okamoto, T. Abe, D. Chen, H. Fujimura and R. Matsushima, *Opt. Commun.* **74**, 421 (1990) ; R. Matsushima, H. Takeshita and N. Okamoto *J. Mater. Chem.* **1**, 591 (1991) ; K. Wakita, N. Sonoda, T. Shimizu and S. Kaida, *Proc. SPIE* - Int. Soc. Opt. Eng. (Nonlinear Opt. Prop. Org. Mater. 3), **1337**, 314 (1990) ; T. Gotoh, N. Mizuno, M. Iwamoto, S. Hashimoto, M. Kawasaki, M. Hashimoto and M. Misono, *Chem. Mater.* **4**, 502 (1992) ; H. Koshima, Y. Wang and T. Matsuura, *Mol. Cyst. Lq. Cryst.* **277**, 63 (1996).

6) 峯本，脇田，清水，園田，レーザ学会研究会報告 (1990)

7) S. M. Rao, A. K. Batra, R. B. Lal, R. A. Evans, B. H. Loo, R. M. Metzger and W. J. Lee, *J. Appl. Phys.* **70**, 6674 (1991).

8) 小島，松浦，光化学 **19**，10(1995).

9) K. Wakita, N. Sonoda, T. Shimizu and S. Kaida, *Proc. SPIE* - Int. Soc. Opt. Eng. (Nonlinear Opt. Prop. Org. Mater. 3), **1337**, 314 (1990).

10) B. D. Cullity, "X線回折要論", (アグネ社，1980)

11) B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R.T. Lynch and J. L. Bernstein, *J. Appl. Phys.* **50**, 2523 (1979).

12) G.F. Lipscomb, A. F. Garito, R. S. Narang, *J. Chem.Phys.* **75**, 1509 (1981).

13) C. C. Teng, A. F. Garito, *Phys. Rev. B* **28**, 6766 (1983).

14) B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R.T. Lynch and J. L. Bernstein, *J. Appl. Phys.* **50**, 2523 (1979). 本論文ではリファレンスとして水晶の d_{11} = 0.364 ±0.004 pm/V（R. J. Pressley, ed., *Handbook of Lasers* (Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1971), p. 497）を用いているので，MNA の値は一般に使われている値より小さい。

15) M. Barzoukas, D. Josse, P. Fremaux, J. Zyss, J. F. Nicoud and J. Q. Morley, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 977 (1987) ; J. L. Oudar and D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **66**, 2664 (1977).

16) K. N. Trueblood, E. Goldish, J. Donohue, *Acta Cryst.* **14**, 1009 (1961).