

学 位 論 文 題 名

Nonlinear Optical Properties and Crystal Structures of
Bis(benzylidene)cycloalkanone Derivatives

(ビス (ベンジリデン) シクロアルカノン誘導体の非線形光学特性と結晶構造)

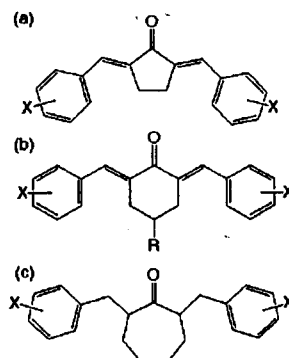
学位論文内容の要旨

近い将来、光エレクトロニクス時代が訪れると言われているが、その際、光を制御する素子として非線形光学材料の役割は極めて重要なものとなる。有機非線形光学材料には、無機材料と比べて以下のような特徴がある。(1) 有機材料の光学的非線形性の起源は、主として分子内非局在 π 電子にあるとされている。 π 電子の光電場に対する応答性は σ 電子に比べて極めて高いため、非局在 π 電子系をもつ分子は、分子レベルの光学的非線形感受率(超分極率; β)が極めて大きい。(2) 分子の超分極率は分子内に電子供与性基(ドナー)と電子吸引性基(アクセプター)を導入することにより比較的容易に大きくすることができ、結晶の巨視的分極は分子個々の超分極率のベクトル和として表される。そのため、材料設計の自由度が高いとされている。

光学的非線形性の高い材料の開発を目指して、これまでに数多くの有機材料が精力的に研究されてきた。その多くは超分極率の点で有利なニトロアニリンを基本骨格とした物質が対象であった。しかるに、ニトロアニリン誘導体には、吸収端波長が長く(パラニトロアニリンで490 nm)可視光透過性が悪いという本質的な欠点をはじめ、結晶性の悪さ・昇華性・有害性、といった応用上使い難い点がある。にも拘らず、ニトロアニリン誘導体以外の物質に関する研究例は極めて少なく、またその数少ない研究例も、化合物を合成し簡便な評価をしたに過ぎないものがほとんどであった。

超分極率を大きくするには、振動子強度の大きい分子を設計することが有効とされている。そこで本研究では、まず第一にニトロベンゼンに比べアセトフェノンなどの共役カルボニル化合物の振動子強度が大きいことに着目し、カルボニル基をアクセプターに用いた二次の有機非線形光学材料の分子設計を試みた。

二次の非線形光学効果は結晶構造に反転対称中心が存在すると原理的に0になってしまう。さらに、十分な強度のSHG光を得るためには位相整合の達成が不可欠であるが、この際に有効となる非線形光学定数の非対角テンソル成分を大きくするためには、分子内の分極軸が結晶軸に対してその晶系によって決まる適切な角度に配列することが望ましい。したがって、材料設計では分子構造制御のみならず結晶構造の制御についても十分



構造式、BBCA誘導体

考慮しなければならないが、結晶構造の制御に関しては現在のところ有効な手法が確立していない。

そこで本研究では第二に、望ましい結晶構造を得るための指針の提示も試みた。有機結晶は分子性

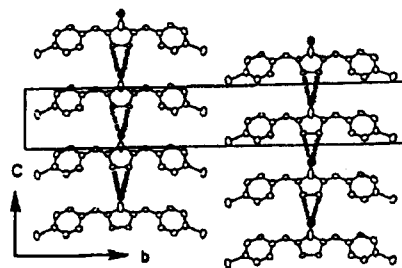
結晶であり、一般になるべく隙間を作らないようにパッキングする特徴をもつ。それゆえ、折れ曲がった構造の分子には、結晶中で分子軸が一方向に揃った配列になる可能性が期待される。そこで、分子内に二つの分極軸をもち、折れ曲がった構造をもつ共役ケトン、ビス(ベンジリデン)シクロアルカノン(BBCA: 構造式)誘導体を設計し、その誘導体における二次の非線形光学特性について調査した。

第2章では、合成した物質の分子構造と二次の非線形光学効果について、まず有機非線形光学材料の一次スクリーニングに良く用いられている Kurtz らの開発した粉末法で評価した結果を示した。合成したビス(パラ置換ベンジリデン)シクロアルカノンのうち、38 種中 25 種の誘導体に SHG 活性が認められた。それらのうちいくつかは、対尿素比数十倍にも及ぶ高い SHG 強度を示した。また、吸収端波長は多くの化合物について 400~440nm で、ニトロアニリン類に比べ大幅な改善が認められた。

第3章では、ごく最近開発された、非線形光学定数の最大テンソル成分を粉末試料を用いて見積ることができる SHEW(全反射)法を用い、Kurtz 法による結果が比較的良好であった物質について SHG 定数を求めた結果を論じた。この測定では、MBCP(2,5-bis(4'-methylbenzylidene)cyclopentanone; 構造式(a), $X = p\text{-CH}_3$) が *m*-NA 比で 2.7 倍の最大非線形光学定数をもつことが明らかになった。この値は現在までに報告されている吸収端波長が 450 nm 以下の化合物の中では極めて大きな値であった。

さらに、第4章では、粉末試料を用いた評価で比較的大きい SHG 強度が認められ、大型かつ良質な単結晶が得られた二つの物質、BBCP (2,5-bis(benzylidene)cyclopentanone; 構造式(a), $X = H$) と MBBCH (2,6-bis(4'-methylbenzylidene)-4-*tert*-butylcyclohexanone; 構造式(b), $R = \text{tert-butyl}$, $X = \text{CH}_3$) についてメーカーフリンジ法による測定を行い、非線形光学特性を詳しく調べた結果を論じた。結晶データと各軸方向の屈折率の解析から、何れの物質においても位相整合が可能であることがわかった。また、MBBCH の非線形光学定数は $d_{31} = 15 \text{ pm/V}$ 、 $d_{32} = 12 \text{ pm/V}$ と、当初の期待通り全ての非対角テンソル成分が大きな値をもつため、*c* 軸に対して垂直な偏光の入射光に対して *c* 軸平行な偏光の SHG 光を得る配置での位相整合により、位相整合可能な波長全般に亘って大きな有効非線形光学定数 d_{eff} をもつという特徴が見いだされた。波長 $1.064 \mu\text{m}$ の入射光に対する d_{eff} は 12 pm/V であり、現在高性能な波長変換結晶として広く用いられている無機結晶 KTP の $d_{\text{eff}} = 4.2 \text{ pm/V}$ に比べ約 3 倍という高い波長変換性能をもつことを見いだした。

第5章では、これら BBCA 誘導体が高い確率で SHG に適した結晶構造となる原因を探るために、10 種の誘導体について X 線による結晶構造解析を行った結果を論じた。分子間の short-contact に着目し、得られた結果の共通点を注意深く検討したところ、10 種中 8 種の誘導体からシクロアルカノン環上の 3 位の炭素に結合した水素と、隣接する分子のカルボニル基の炭素との間の short-contact が共通に見い出された。この様子の一例として、BrBCP(2,5-bis(4'-bromobenzylidene)cyclopentanone; 構造式(a), $X = \text{Br}$) のパッキングを図に示す。short-contact は図中に点線で示した。特に BBCP 誘導体(構造式(a))では、この short-contact が X 線結晶構造解析を行った全ての誘導体について認められた。この結果に立脚し、BBCA 誘導体の結晶構造が、折れ曲がった分子形状のみならず、この short-contact から影響を受けており、結果として二次の非線形光学結晶として好適なものとなることを明らかにした。



図、BrBCPのORTEP図

以上のとおり、本論文では、有機 SHG 結晶のための新しい二

つの分子設計指針の提案を試み、それに立脚した有機 SHG 結晶の開発を試みた。その結果、MBCP や MBBCH 等、可視光透過性に優れ、非線形光学定数の大きい材料の発見に成功した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	稲 辺	保
副査	教授	井 上	久 遠
副査	教授	魚 崎	浩 平
副査	助教授	鈴 木	孝 紀

学 位 論 文 題 名

Nonlinear Optical Properties and Crystal Structures of Bis(benzylidene)cycloalkanone Derivatives

(ビス (ベンジリデン) シクロアルカノン誘導体の非線形光学特性と結晶構造)

近年、光を制御する素子として非線形光学材料が注目されており、新しい材料開発が活発に行われている。有機材料は無機材料に比べ、(1) 非局在 π 電子系をもつ分子は分子レベルでの光学的非線形感受率が大い、(2) 超分極率は分子内に電子供与基と電子吸引基を導入することで容易に大きくできる、という特徴をもち材料設計の自由度が高い。そのため、これまでも数多くの有機材料が精力的に研究されてきたが、その多くはニトロアニリンを基本骨格にした物質に限られていた。しかし、これらの化合物では、可視光透過性が悪く、結晶性の悪さや昇華性・有害性といった応用上の欠点がある。

本論文では、超分極率と密接に関係する振動子強度の大きさに注目して、新たにカルボニル基をアクセプターに用いた二次の有機非線形光学材料の分子設計が試みられている。二次の非線形光学効果は結晶構造に反転中心が存在すると原理的に0になってしまう。さらに、十分な強度のSHG光を得るためには位相整合の達成が不可欠であるが、この際に有効となる非線形光学定数の非対角テンソル成分を大きくするためには、分子内の分極軸が結晶軸に対して適切な角度に配列する必要がある。従って、材料設計では分子構造のみならず結晶構造の制御についても考慮しなければならない。

そこで、著者は、折れ曲がった分子が隙間を作らないように密にパッキングしたときには、結晶中で分子軸が一方向に揃った配列となることから、望ましい結晶構造を得るために、折れ曲がった分子を用いることを第二の指針とした。これら二つの指針に基づいて、分子内に二つの分極軸をもち、折れ曲がった構造をもつ共役ケトン、ビス (ベンジリデン) シクロアルカノン (BBCA) 誘導体を設計し、その誘導体における二次の非線形光学特性について調査している。

合成した物質のKurtz法によるスクリーニングの結果、38種のビス (パラ置換ベンジリデ

ン) シクロアルカノンのうち 25 種が SHG 活性であることが認められ、その中には対尿素比数十倍にも及ぶ高い SHG 強度を示すものもあった。また、吸収端波長も 400~440 nm で、ニトロアニリン類に比べ大幅な改善が認められた。また、最近開発された SHEW 法を用いて、いくつかの化合物について SHG 定数を求めているが、この測定により、MBCP (2,5-bis(4'-methylbenzylidene)cyclopentanone) が極めて大きな最大非線形光学定数をもつことを明らかにした。

正確な非線形光学定数を求めるためには単結晶による測定が不可欠であるが、この点については大型の良質単結晶の得られた 2 種の物質、BBCP (2,5-bis(benzylidene)cyclopentanone) と MB BCH 2,6-bis(4'-methylbenzylidene)-4-tert-butylcyclohexanone) についてメーカーフリンジ法により詳しく調べられている。結晶構造データと各軸方向の屈折率の解析により、位相整合が可能であることが分かり、また、MB BCH の非線形光学定数が $d_{31} = 15 \text{ pm/V}$, $d_{32} = 12 \text{ pm/V}$ と全ての非対角テンソル成分が大きく、c 軸に対して垂直な偏光の入射光に対して c 軸平行な偏光の SHG 光を得る配置での位相整合により、位相整合可能な波長全般にわたって大きな有効非線形光学定数 d_{pm} をもつという特徴が見いだされた。波長 $1.064 \mu\text{m}$ の入射光に対する d_{pm} は 12 pm/V であり、現在高性能な波長変換結晶として広く用いられている無機結晶 KTP に比べると、約 3 倍の高い波長変換性能をもつことを見いだしている。

本研究で開発された BB CA 誘導体が高い確率で SHG に適した結晶構造となる原因を探る目的で、10 種の誘導体についての X 線結晶構造解析も行なっている。分子間の最近接接触に注目して構造の共通点を注意深く検討したところ、ほとんどの結晶でシクロアルカノン環上の 3 位の炭素に結合した水素と、隣接する分子のカルボニル基の酸素との間に比較的短い接触があることが見いだされた。この一種の水素結合が分子を同一方向に並べる働きをしており、BB CA 誘導体の結晶構造が、折れ曲がった分子形状だけでなくこの分子間相互作用によっても反転中心をもたない二次の非線形光学結晶として好適なものとなることを明らかにした。

以上のように、本論文では、有機 SHG 結晶のための新しい二つの分子設計指針を提案し、それに立脚した有機 SHG 結晶の開発を試み、その結果、可視透過性に優れ、非線形光学定数の大きな材料の発見に成功している。これらの成果は有機非線形光学材料開発の基礎研究として高く評価できるものである。

よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格あるものと認める。