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 (ƒ©) 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 ƒÀ and also must crystallize into the lack of inversion center . We investigated a new molecu-lar concept for noncentrosymmetric crystal structure . MO calculation by MOPAC AM 1 method demonstrated
that the conformations of the methanediamine derivatives became lambda (ƒ©)-shape . The ƒ©-shape molecules
formed easily noncentrosymmetric crystals because they could easily stack along one direction and thus exhi-bited Second-Harmonic Generation . The crystal structure analyses demonstrate that the ƒ©-shape molecules
stack along one direction parallel to the crystal axis . This orientation is close to an optimum condition for max -
imizing crystal phase-matched nonlinearity . We demonstrate that methanediamine derivatives forming ƒ©-shape
conformation are promising as efficient ƒÔ(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
412

(51) 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 413
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 ρ-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)はベンジリデンァ
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
βyyy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54.740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
ρ-ニトロアニリン(p-NA)は分子内電荷移度効果のため
Table1 非中心対称構造の設計法

414 有機合成化学第49巻第5号 (1991) (52)
に大きな β を有するが,双極子問相互作用のため中心
対称構造となる。そこで,この ρ-NA2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。ρ-NAを
メチレン基(-CH2-)で結合した ρ-NMDA分子のコン
ポメーションを半経験的分子軌道プログラム MOPAC
AM1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,ρ-NAでは
8.0デバイであった。 ρ-NMDAの2つのベンゼン環平
面がなす角度(Λ 角)は120。位で,ρ-NA2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,AM1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,βyyyよりも βyXX成分の方
が大きくなり,βyxx=12.2×10-30esuとなった。配向ガ
スモデルによると,この値はp-NA2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(11.0×10-30esu)にほぼ等しい。つま
り,この分子が一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
ンジァ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
ポメーションは,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
Fig. 1 Space-filling depiction of p-NMDA optimum con-formation.
Table 2 SHG powder efficiencies of aniline and methanediamine derivatives .

(53) 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 415
不活性な結晶中では一方向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,ο-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, Panun-to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
Table 3 Crystal structure data for 5 methanediamine derivatives .
Fig. 2 Molecular paking patterns in SHG active crystals .

416 有機合成化学第49巻第5号 (1991) (54)
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)。2ω 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
積ることで,おおまかなd定数を推算した。結果を表4
に示す。ρ-NMDAとECPMDAの位相整合可能なdテン
ソルは約20pm/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
330nm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。メーカーフリンジ測定や,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)を見いだし,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
Fig. 3 Molecular paking patterns in SHG inactive crystals.
Table 4 Summary of 5 methanediamine derivatives.

(55) 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 417

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はい
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 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 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 Indust-rial 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 Pre-prints , 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. Torkel-son, 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)