

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05972

研究課題名(和文) 難結晶化有機非線形光学分子と無機分子の複合結晶化による新規テラヘルツ光源作製

研究課題名(英文) Hybrid single crystallization using poorly-soluble organic and inorganic compounds for novel terahertz wave source

研究代表者

松川 健 (Matsukawa, Takeshi)

茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・産学官連携助教

研究者番号：60580876

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：新規THz光源素子開発のため、無機錯体結晶中に高い非線形性を有する有機分子を包括させた有機-無機複合型結晶作製を行った。ニトロベンゼン含有錯体(ZnI₂)₃(tris-4-pyridyltriazine)₂結晶を合成後、溶液徐冷法にて約4mm角程度のバルク単結晶を得ることに成功した。シクロヘキサノールやMNAなどの有機分子への溶媒交換を試みた結果、単結晶が粉碎破壊されて包括分子交換が難しいことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

革新的なテラヘルツ(THz)波技術の発展のために高出力THz波を発生可能な数多くの有望な有機非線形光学材料が合成されてきたが、結晶成長の難しさから未達成であった。本研究課題は、これまでの概念を逸脱し難結晶化有機分子を無機結晶内に包括した複合結晶を開発し、高性能かつ汎用的なTHz素子の開発に挑んだ。このような有機材料と無機材料の長所をそれぞれ融合した光源は、世界に先駆けて有望なTHz波光源の研究開発の発展に一役を担うと期待され、THz技術分野のみならず有機フォトニクス・エレクトロニクスの研究分野においてもブレークスルー研究となり、基礎・応用研究発展に一石を投じるものと考えている。

研究成果の概要(英文)：The organic-inorganic hybrid single crystals were developed by including the high nonlinear optical organic molecules into the inorganic complex crystals for novel terahertz (THz) wave sources. After synthesizing the hybrid complex crystals of (ZnI₂)₃(tris-4-pyridyltriazine)₂ with nitrobenzene, the bulk single crystals (4 × 4 mm²) were successfully grown by the slow-cooling method. In the results of solvent-exchange reaction to organic molecules such as cyclohexane or MNA, the exchange of the molecules seems to be hard because the crystals were broken during the reaction.

研究分野：有機材料化学

キーワード：非線形光学材料 有機無機複合材料 結晶成長 テラヘルツ波

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ(THz)波とは周波数帯域 0.1~10 THz に位置する電磁波であり、近年では分光などの分野で応用研究が盛んに行われている。スチルバゾリウム誘導体の一つである 4-dimethylamino-*N*-methyl-4-stilbazolium tosylate(DAST)は、巨大な非線形性を有しており、2次非線形光学効果を用いることで高効率・広帯域に THz 波発生可能な有機非線形光学結晶として広く知られている。一方で、革新的な THz 技術の発展のためには高出力 THz 波を発生可能な汎用素子を開発する必要がある。これまで世界中で DAST の非線形性を上回る有機分子の分子設計・材料合成が活発に行われ、数多くの有望な有機非線形光学材料が合成されてきた。しかしながら、①分子間力など弱い分子パッキングに依存した結晶成長の難しさ、②結晶が生成しても中心対称性を持つため非線形光学不活性であるといった根本的な理由から、未だ新規高出力 THz 光源開発は挑戦的な課題である。

2. 研究の目的

近年、錯体化学・結晶化学の研究分野で金属有機構造体や結晶スポンジのように空孔を持たせた結晶を用いて、その空孔内に有機物質を内包させた研究例が報告されている[Y. Inokuma, *et al.*, *Nature* 2013, 495, 461.]. このような研究結果は、難結晶化有機非線形光学分子においても母体となる構造体に包括させることにより、その有機分子の非線形性を担保した単結晶として扱える可能性がある。この条件を満たすためには、①母体となる構造体も非中心対称結晶(=非線形光学活性)、②包括される分子が秩序だてて各空孔部位に入ることが挙げられる。例えば、硫酸亜鉛無機結晶を骨格として、その空孔部分にグアニジン有機分子を包括した構造を持つ GZS 結晶や、錯体結晶(ZnI₂)₃(tris-4-pyridyltriazine)₂結晶(以下、ZTP 結晶)を骨格として、その空孔内に有機低分子を自由に交換可能な結晶スポンジ結晶が好例である。GZS 結晶は、上記条件を満足して非中心対称性構造(F-42d)、グアニジン分子も水素結合により秩序正しく配置されている。空孔を持つ非中心対称性無機結晶を用いることで、高い非線形性を有する難結晶化有機分子を包括できると着想した。本研究では、難結晶化有機分子を無機結晶に包括させた有機-無機複合型バルク結晶を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

優れた非線形性を有する難結晶化有機分子をバルク成長可能な無機結晶中に包括させることで、結晶の非線形性を有機分子でアシストできると着想するに至り、従来の THz 光源と全く異なる有機-無機複合型 THz 光源の開発に着手することで、THz 光源素子としての基礎的性能を実証することに取り掛かった。無機結晶の候補材料として、GZS 結晶と ZTP 結晶を選択した。有機非線形光学結晶は *p*-methyl nitroaniline (MNA)を初期検討として用いた。

研究期間初期は、GZS 結晶中のグアニジンを MNA に変えて有機-無機複合型バルク結晶作製を行った。硫酸亜鉛 7 水和物と MNA を 2:1 のモル比で水溶液中かつ 40°C で溶解させた。その後室温で溶液を蒸発させて結晶を得た。研究期間後半は、錯体結晶 ZTP 結晶作製を行った。ZnI₂ と 2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine を 2:3 のモル比でニトロベンゼン-メタノール溶液中で反応させることにより、空孔部分にニトロベンゼンを含んだ結晶を得た。その後、溶媒交換法により、シクロヘキサン溶液中でニトロベンゼンをシクロヘキサンへ分子交換、さらに MNA への交換を実施した。

4. 研究成果

Nd:YAG レーザーの 1064nm 光を得られた結晶に照射したところ、532nm 由来の緑色の第二高調波光を観測し、非中心対称性を示すことが分かった。しかしながら、得られた結晶を単結晶 X 線回折により構造解析した結果、MNA 分子が硫酸亜鉛骨格中に内包されていないことが分かった。GZS の無機結晶と MNA の結晶の両方がそれぞれ析出し、MNA 結晶に対する非線形性を観測したことになる。硫酸亜鉛中にはグアニジンのような硫酸と水素結合しやすい分子のみが包括される傾向にあるようで、様々な有機分子を内包するような万能の無機骨格分子ではないことが分かった。

研究期間途中より研究の方針を変更して結晶スポンジ ZTP を用いた有機分子の内包とその結晶成長に取り組んだ。室温条件下で ZnI₂ と 2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine を 2:3 のモル比でニトロベンゼン-メタノール溶液中で合成させることにより、約 2 日で 1mm 角程度の空孔部分にニトロベンゼンを含んだ ZTP 結晶を多数得た(図 1)。

さらに、ZTP 単結晶の大型結晶化のため、恒温槽内で温度徐冷法を用いた結晶成長を実施した。40°C の恒温槽内においてニトロベンゼン含有 ZTP 結晶を合成後、徐冷速度 7 °C/day で室温まで 2 日かけて徐冷しそのまま 1 カ月放置した。その結果、3~4 mm 角程度のバルク単結晶を得ることに成功した(図 2)。その後、

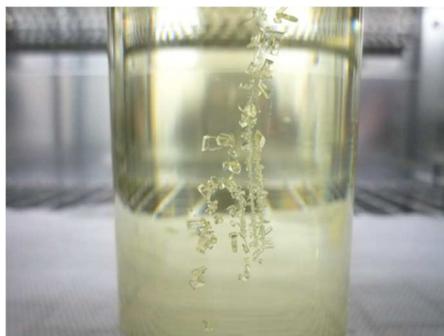


図 1 ニトロベンゼン-メタノール溶液中で合成させた ZTP 結晶

ZTP の空孔内に内包されているニトロベンゼン分子をシクロヘキサン分子に変更させるため、溶媒交換法によりデカンテーションさせた。室温条件下にてニトロベンゼン含有 ZTP 結晶の入ったニトロベンゼン-メタノール溶液をシクロヘキサン溶液へ 3-4 回デカンテーションさせた。しかしながら、この溶媒交換中でバルク結晶が粉碎破壊されるという問題が発生した(図 3)。おそらく、結晶格子中を出入りする有機分子により錯体結晶格子が破壊されたためと考えられる。ニトロベンゼンと錯体 ZTP により非常に弱い化学的結合(ファンデルワールス力)では安定であるものの、そのニトロベンゼンを脱離させる際は極めて難易度が高いことが分かった。

また、粉碎したシクロヘキサンに溶媒交換した微結晶に対し、有機非線形光学分子として広く認知されているメタノール溶液に溶解させた MNA を用いて溶媒交換させた。Nd:YAG レーザーの 1064nm 光を得られた結晶に照射したところ、532nm 由来の緑色の第二高調波光を観測できなかった。よって、MNA 分子を内包させること自体難しいことが分かる。温度徐冷速度の改善や結晶成長温度の改善を今後進めて溶媒交換法の改良を進めていく予定である。

以上より、無機錯体結晶中に高い非線形性を有する有機分子を包括させた有機-無機複合型結晶作製を行った。ニトロベンゼン含有錯体 ZTP 結晶を合成後、溶液徐冷法にて約 3-4mm 角程度のバルク単結晶を得ることに成功した。シクロヘキサンや MNA などの有機分子への溶媒交換を試みた結果、単結晶が粉碎破壊されて包括分子交換が難しく、今後複合結晶作製条件の改善が必要である。

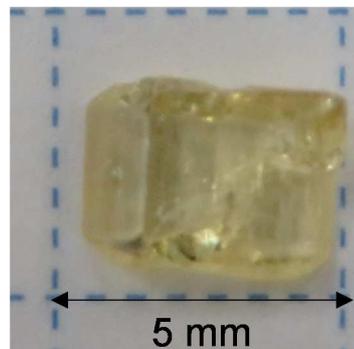


図 2 溶液徐冷法にて作製されたバルク ZTP 単結晶

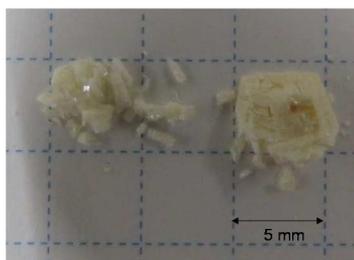


図 3 シクロヘキサン分子への溶媒交換中に粉碎した ZTP 結晶

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----