

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：12101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K20880

研究課題名(和文) 中性子回折を用いた有機非線形光学結晶の水素結合距離決定と高透過テラヘルツ光源作製

研究課題名(英文) Evaluation of hydrogen-bonding distance in organic nonlinear optical crystals by neutron diffraction for high-transmitted 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・助教

研究者番号：60580876

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：粉末中性子回折を用いた有機非線形光学材料であるハロゲン種置換型スチルバゾリウム誘導体の定量的な分子間の水素結合距離評価を行い、高透過特性テラヘルツ(THz)波光源開発を目指した。ハロゲン種置換型スチルバゾリウム誘導体は、原子半径の大きいハロゲンとの水素結合により高い透過特性を持つことが分かった。また、スチルバゾリウム誘導体結晶が持つ1THz付近の吸収は、カチオン-アニオン間の近接水素結合が起因していることも判明した。以上より、水素結合距離を拡張させた材料は高透過特性THz波光源として有望であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The hydrogen-bonding distances in halogen-substituted stilbazolium derivative crystals, which are organic-nonlinear optical crystals, were quantitatively evaluated by using powder neutron diffraction for high-transmitted terahertz (THz) wave sources. The transmittance of the derivatives in the THz region became lower. In addition, the THz absorption at around 1 THz were dependent on the hydrogen-bonding interaction between the cation and the anion. Elongation of the interionic distances by changing the substituents seems to be effective in decreasing the absorption of the derivative crystals in the THz region.

研究分野：有機材料化学

キーワード：有機非線形光学材料 中性子回折 結晶成長 テラヘルツ波

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。しかし、その発生 THz スペクトルでは、結晶内での分子振動に起因した吸収が広い周波数帯域で存在する。このような出力の落ち込みは、例えば THz 波分光の際に、検出信号の S/N 比をその領域のみ極端に小さくするために不都合である。今後の応用展開を考慮すると、DAST 結晶を上回る高出力 THz 波発生光源の開発が求められる。

2. 研究の目的

DAST のような吸収係数の高い材料に対する変換効率を示す figure of merit(FOM)は提案されており、大きな非線形性(d 値)、もしくは小さな吸収係数(α_{THz})が望ましい。これまで高い FOM を得る材料開発では、非線形性の観点から d 値の向上が主であり、非線形性が決定されるスチルバゾリウム誘導体のカチオン分子設計が行われてきたが、単結晶作製の難しさや結晶成長の観点から、FOM 値の向上という根本的な解決には至っていないのが現状である。一方、幅広い THz 帯においてより高出力化を考えた場合、非線形性(d 値)以外にその領域における高透過性(=小さい α_{THz})の結晶作製が一つのアプローチである。申請者は以前、DAST のアニオンにクロロ/プロモを置換させた DASC/DASB の単結晶成長及びそれを用いた光学特性評価を試みた結果、それらの結晶は DAST 結晶よりも THz 帯の透過特性がより優れている事実を見出した。これらの事実は、アニオンのハロゲン置換による効果であり、結晶内を伝搬する THz 波は少ない吸収の影響で高効率に発生することができることを意味している。これによりハロゲン置換型結晶からの THz 波発生の結果は、広帯域 THz 帯において未だ吸収の少ない光源開発の可能性を示唆しており、有機合成化学の分野より新規 THz 波発生材料開発の可能性を示している。本研究の目的は、THz 帯は分子間振動が多く観測される領域であるため、数種のスチルバゾリウム誘導体結晶構造から分子間の水素結合間距離に着目して、水素結合距離-THz 帯透過特性の定量的相関を調査する。最終的にハロゲン種置換型スチルバゾリウム誘導体結晶において、高透過性(=小さい α)に寄与した THz 波伝搬機構解明により、高い FOM を有する THz 波光源開発の指針を示す。

3. 研究の方法

軽水素化合物において DAST 並びにそのハ

ロゲン種置換型材料である Cl 置換材料 DASC と Br 置換材料 DASB について材料合成を行った。それらの結晶は、X 線構造解析から、 a - b 面方向ではカチオンの π スタッキング、 c 軸方向は水素結合(X...H)によって配向している。THz 波領域(特に<3.1 THz)では、分子間の水素結合が多く観測される。カチオン-アニオン間水素結合距離において、スチルバゾリウム誘導体結晶は c 軸方向にイオン間相互作用が弱く、結晶格子間振動が THz 帯の透過特性向上に寄与していると考えた。X 線回折は水素原子の位置特定は困難であり、定量的な水素結合距離の評価は難しい。一方で、中性子回折では、原子核の情報から構造決定するため、水素原子の位置特定に有用である。そこで、J-PARC 内にある粉末中性子回折装置 iMATERIA を用いて、水素原子位置を含めた結晶構造解析からカチオン-アニオン間水素結合距離を見積もる。DAST(0.82 g)、DASC(0.97 g)、DASB(0.36 g)の測定時間は、それぞれ 3 h、1 h、1 h である。構造精密化にはリートベルト解析を利用した。その後、材料の結晶成長を行うことでバルク状単結晶を作製し、THz 分光から定量的な水素結合距離-THz 帯透過特性の統計的相関を明らかにした。

軽水素の場合は非干渉性散乱断面積が干渉性散乱断面積より非常に大きく、高いバックグラウンドによる回折ピーク強度不足が懸念される。一方、重水素化合物の場合、重水素の干渉性散乱断面積と非干渉性散乱断面積はそれぞれ $5.59 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ と $2.05 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ のため位置特定に有用であることから、重水素化 DAST(DAST- d_{26})を合成して、中性子回折による結晶構造解析も実施した。

また最後に、THz 分光評価と結晶構造から THz 帯の吸収に起因する振動モードの解析も行った。

4. 研究成果

図1はDASBのリートベルト解析パターンを示す。結晶構造因子、特に水素原子位置を精密化することにより、良好な R 因子 $R_{wp}=1.64\%$ 、 $R_e=0.54\%$ を得た。また、その構造は単斜晶で空間群 Cc 、格子定数 $a=10.3780(1) \text{ \AA}$ 、 $b=11.19381(5) \text{ \AA}$ 、 $c=18.01289(5) \text{ \AA}$ 、 $\beta=92.3524(7)^\circ$ であった。

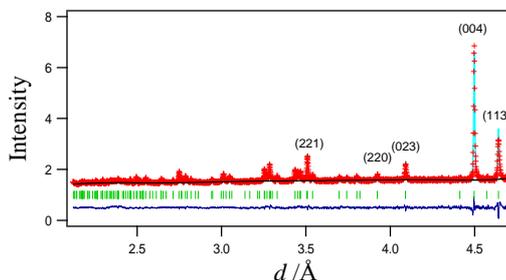


図1 DASB のリートベルト解析パターン

DAST 及び DASC についてもそれぞれ $R_{wp}=1.93\%$, 1.81% まで精密構造解析した。3種のスチルバゾリウム誘導体結晶は全て同形であり、 a - b 面上にカチオン分子が π スタックしており[001]方向にカチオン分子とアニオン分子が交互に水素結合により配置している。またこの時、C-H距離が平均 1.02 \AA であったことより、水素の原子位置を正確に定めていることを確認した。

カチオン・アニオン間の原子間距離として X(アニオンの4位に置換した元素)...H(カチオンのピリジニウム環部位の水素もしくはそれに置換されているメチル基の水素)間及び O(アニオンのスルホン酸基の酸素)...H(カチオンの芳香環部位の水素もしくはジメチルアミノ基の水素)間の距離を評価した(図2)。また、表1にそれらの距離を示す。 L_1 及び L_2 の距離は、メチル基からハロゲンへの置換、さらには置換したハロゲンの原子半径が大きくなるにつれて、アニオン・カチオン間の空間的距離は拡張することが分かった。DASTと比較すると、最大でDASBが 1.4 \AA 、DASCは 0.9 \AA 拡張している。一方で、 L_3 と L_4 方向の空間距離はDAST < DASB < DASCとなり、空間的に拡張する領域は、置換原子部位周辺のみであることがわかった。

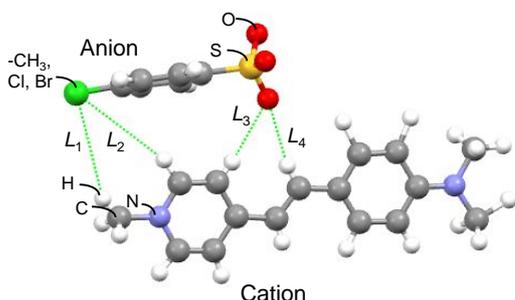


図2 カチオン・アニオン間の原子間距離

THz帯におけるDASBとDASCとDASTの吸収係数の関係を調査した。 3.1 THz (103 cm^{-1})以下では、水素結合由来の振動が観測されることから、このDASBとDASCの高透過性は、DASTよりも水素結合由来の振動緩和に影響を与えてTHz帯の透過特性が向上したと考えられる。また、ハロゲン種置換型スチルバゾリウム誘導体結晶のイオン間距離が最大 1.4 \AA 拡張により、DASTのそれと比較して吸収係数は $1/2$ - $1/3$ になる。それに伴い、FOMは約2倍上昇する。 $>3.1 \text{ THz}$ の領域においてもDASBはDASTよりも小さい吸収係数を示している。重い原子を置換することにより(回転)振動モードが変化することが知られており、そのため、透過特性上昇したものと思われる。粉末中性子解析の結果から、特殊な位置に原子置換をすることにより結晶内の分子間距離は制御可能であることを見出した。これに伴いTHz帯の透過特

性も、分子の振動モードが変化することにより制御できた。広い格子間隔を有する材料は、THz帯において高い透過特性を有する傾向があり、THz素子として有望である。

表1 スチルバゾリウム誘導体のカチオン・アニオン間距離

	Atomic distance Anion...cation	Length /		
		DASB	DASC	DAST
L_1	$\text{>>X...H-CH}_2\text{-}$	4.328	3.825	3.698 ^a
L_2	>>X...H<<	3.891	3.814	3.612 ^a
L_3	$\text{-SO}_2\text{-O...H<<}$	2.413	2.540	1.866
L_4	$\text{-SO}_2\text{-O...H-C<<}$	2.420	2.474	1.954

図3にDAST- d_{26} のリートベルト解析パターンを示す。DAST- d_{26} の結晶構造は空間群Cc、格子定数 $a=10.34396(5) \text{ \AA}$, $b=11.31142(4) \text{ \AA}$, $c=17.85620(7) \text{ \AA}$, $\beta=92.2109(3)^\circ$ である。最終的なR因子とS値は $R_{wp}=3.56\%$, $R_e=0.67\%$, $R_F=1.64\%$, $S^2=28.1$ である。重水素化物は非干渉性散乱が抑制されてバックグラウンドが極端に低くなった。また、重水素と軽水素の散乱長の相違により、各面指数のブラッグパターンの強度が異なっている。

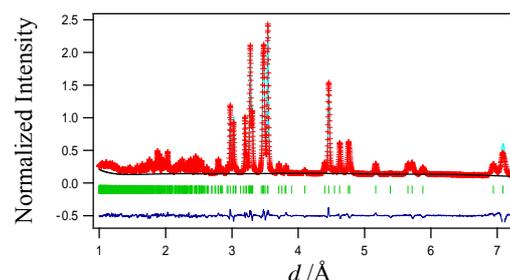


図3 DAST- d_{26} のリートベルト解析パターン

構造の正確性を補強するため、最大エントロピー法(maximum entropy method: MEM)を用いて散乱長密度分布も評価した。C-C, C-S, S=O, C-N, C-Dに由来する各元素の正の散乱長密度分布がはっきり観測された。高散乱長密度(70 fm/\AA^3)のC-D共有結合距離(芳香環メチル基, π 共役長のC-D距離)を計測すると、平均 1.10 \AA であり、理論的C-H距離(1.08 \AA)と同等の値であったことから、本解析結果は水素(重水素)の結晶学的位置情報を正確に取得できていることを示している。

次に、カチオン・アニオン間に形成されている水素結合(C-D...O)を計測した(図4)。高密度分布における近接する水素結合と思われる距離 L_1 , L_2 , L_3 を計測したところ、それぞ

れ 2.23, 2.22, 2.84 Å であった。一般的な”弱い”水素結合の距離は 2.15-2.65 Å と知られており、実際にカチオン-アニオン間で形成されている水素結合は L_1 , L_2 のみであることが判明した。1 THz 付近の吸収に対する水素結合の定量的評価が課題であったが、本研究で水素結合 L_1 , L_2 の振動モードが高い可能性として示唆された。

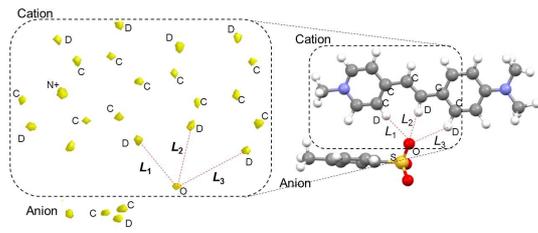


図 4 左) DAST- d_{26} のカチオンアニオン間の水素結合距離 L_1 , L_2 , L_3 (70 fm/Å³)、右) DAST- d_{26} の結晶構造

低温-高温条件下における有機非線形光学材料の結晶構造とテラヘルツ分光評価を実施した。-80 から 88.1 までの温度範囲で 11 点実施したところ、温度上昇に伴い、1 THz 付近の吸収ピーク位置は低周波シフトした。図 5 に 1 THz 付近の吸収ピークの温度依存性を示す。注目すべきはそのシフトが 20 付近で傾きに変化が生じている点である。20 付近を境に、DAST 分子の動きに特異な変化、例えば分子間振動(水素結合)の変化が生じている可能性がある。そのため、結晶構造から、水素結合距離の温度依存性を評価した。

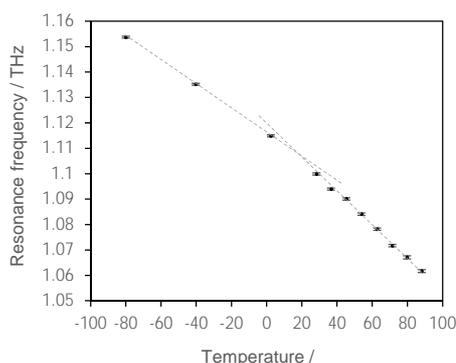


図 5 1 THz 付近の吸収ピークの温度依存性

昇温に伴い、単斜晶系 DAST 結晶の a 軸、 b 軸、 c 軸、体積は単調増加、 β は鋭角方向に変化する傾向であった。体積膨張は 4.6% であり、その時の a 軸、 b 軸、 c 軸の膨張率は、それぞれ $a = 0.32\%$ 、 $b = 2.75\%$ 、 $c = 1.56\%$ と異方的であった。これは、各軸方向の分子パッキングの違いによるのが主要因であり、

カチオン同士が π スタッキングしている a 軸が最も強固である。そのため、各軸の熱膨張率は a 軸 $<$ c 軸 $<$ b 軸となる。ここでも特筆すべきは、 β の熱による変化であり、30 付近で傾きが変わっている(図 6)。 β の温度変化と 1 THz 付近の吸収ピーク位置変化は、20-30 での傾き変化の傾向が酷似していることから、DAST 結晶で観測されていた吸収は β に依存した水素結合に由来していることが推測できる。以上より、結晶構造の温度変化から、THz 帯の吸収を推測することができた。

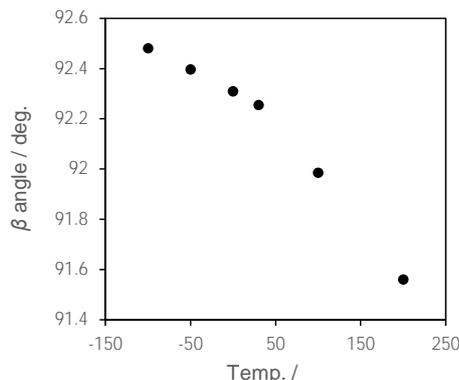


図 6 DAST 結晶構造における β の温度依存性

以上より、粉末中性子解析の結果から、特殊な位置に原子置換をすることにより結晶内の分子間距離は制御可能であることを見出した。これに伴い THz 帯の透過特性も、分子の振動モードが変化することにより制御できた。広い格子間隔を有する材料は、THz 帯において高い透過特性を有する傾向があり、THz 素子として有望である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 3 件)

1. Takeshi Matsukawa, Akinori Hoshikawa, Yoshihisa Ishikawa, and Toru Ishigaki, "Evaluation of Hydrogen-Bonding Distance in Organic Nonlinear Optical Crystals for High-Output Terahertz-Wave Generation", *J. Mol. Struc.* 2017, **1134**, 835-839. (査読あり)
2. Takeshi Matsukawa, Hiromichi Hoshina, Akinori Hoshikawa, Chiko Otani, and Toru Ishigaki, "Temperature dependence of crystal structure and terahertz absorption spectra of stilbazolium derivative, an organic nonlinear optical material, for high-output terahertz-wave generation", *J. Infrared Milli. Terahertz Waves* 2016, **37**, 540-550. (査読あり)

3. Takeshi Matsukawa, Yukihiro Yoshida, Akinori Hoshikawa, Shuji Okada, and Toru Ishigaki, "Neutron crystal structure analysis of stilbazolium derivatives for terahertz-wave generation", *CrystEngComm* 2015, 17, 2616-2619. (査読あり)

〔学会発表〕(計 6 件)

1. T. Matsukawa, A. Hoshikawa, and T. Ishigaki, "Investigation of hydrogen-bonding interaction of organic nonlinear optical crystals for terahertz absorptions", Korea-Japan Joint Forum 2016 (KJF 2016), Across Fukuoka, Sep. 4-7/2016, Poster presentation (PR-221)
2. T. Matsukawa, "Development of Organic Nonlinear Optical Crystals for High-Output THz Source", EMN Meeting on Terahertz 2016, San Sebastian, May 14-18/2016, Invited talk (B22)
3. T. Matsukawa, Y. Yoshida, A. Hoshikawa, S. Okada, and T. Ishigaki, "Neutron crystal structure analysis of stilbazolium derivatives for developing nonlinear optical materials with low terahertz-wave absorption", Pacificchem2015, Hawaii, Dec. 15-20/2015, Oral presentation (MTLS1832)
4. 松川健, 保科宏道, 星川晃範, 大谷知行, 石垣徹, "低温-高温条件下における有機非線形光学材料の結晶構造とテラヘルツ分光評価", 第 24 回有機結晶シンポジウム, 広島大学, 2015 年 11 月 1-3 日, 口頭発表(O-3)
5. 松川健, 小貫雄介, 吉田幸彦, 星川晃範, 岡田修司, 石垣徹, "粉末中性子回折を用いた有機非線形光学結晶の水素結合距離と同位体効果の検証", 日本結晶学会平成 27 年度大会, 2015 年 10 月 17-18 日, 大阪府立大, ポスター(PB-008)
6. 松川健, 吉田幸彦, 星川晃範, 岡田修司, 石垣徹, "粉末中性子構造回折によるスチルバゾリウム誘導体の結晶構造精密化とイオン間距離の評価", 第 23 回有機結晶シンポジウム, 東邦大学, 2014 年 9 月 15-17 日, 口頭発表(O-25)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1)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セン
ター・助教
研究者番号：60580876

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：

(4)研究協力者
縄田 耕二(NAWATA KOUJI)
理化学研究所・研究員
研究者番号：90586405