

近畿大学 理事長 殿  
近畿大学 学 長 殿

1. 研究者名 若 林 知 成  
 2. 課題番号 KD02  
 3. 研究課題名 混成型電子系の高次融合による光学非線形ナノ未来材料の開拓  
 4. 研究目的・内容

一次元共役パイ電子系をもつ直線分子の一群であるポリイン分子系、銅イオンが架橋配位子で連結された混合原子価集積型金属錯体、光エネルギー変換機能を持つナノ材料として実用化に最も近いとされる半導体ナノ粒子などを試行材料としてハイブリッド系物質を作製することにより、分子を高密度に配向集積させることに起因する光学非線形性の増強と偏光特性の先鋭化をねらいとする実験的研究を進めることを目的としている。

5. 研究の経過

昨年度に構築した非線形光学特性評価のための測定系を用いて標準物質となる二つの系について第二高調波発生の検証を行った。定量的な評価の精度向上を目的として大気の影響を抑制できる真空槽内に光学系を準備している。本年度は大気中の測定において尿素(Urea)および Potassium Dihydrogen Phosphate(KDP)を用いて第二高調波発生(Second Harmonic Generation: SHG) の実験を行った。近赤外レーザー(Toptica XTRA, 連続発振 785 nm, 300 mW)から射出された光を、光ファイバーを通して実験系に導き、レンズ系を用いてビーム径の細い平行光に整えた後、非線形光学媒体である KDP 結晶に通した。ファイバー通過後も光は直線偏光を保っている。SHG は入射光の進行方向(波数ベクトル)と結晶軸に対する角度および偏光面の傾きが特定の条件を満たす場合に高い効率で起こる(位相整合条件)。その条件探索を系統的に行うことができるようにするため、KDP 結晶を支持するホルダーに、結晶をマイクロメーターで回転できる機構を備えた。また入射光の偏光面の角度を調節できるようにするため、回転可能なホルダーに取り付けられた 1/2 波長板(RZBH-785)を KDP 結晶の手前に配置した。SHG の検出にはアレイ検出器付の分光器(焦点距離 30 cm, 分解能 0.2 nm)を用いた。KDP を透過した光のうち、波長変換されなかった 785 nm の光を取り除き、波長が 1/2 に変換された第二高調波(392.5 nm)だけを検出器に導くために、狭帯域バンドパスフィルター(MX0390)またはラマンエッジフィルター(REF-785.0-A)を使用した。

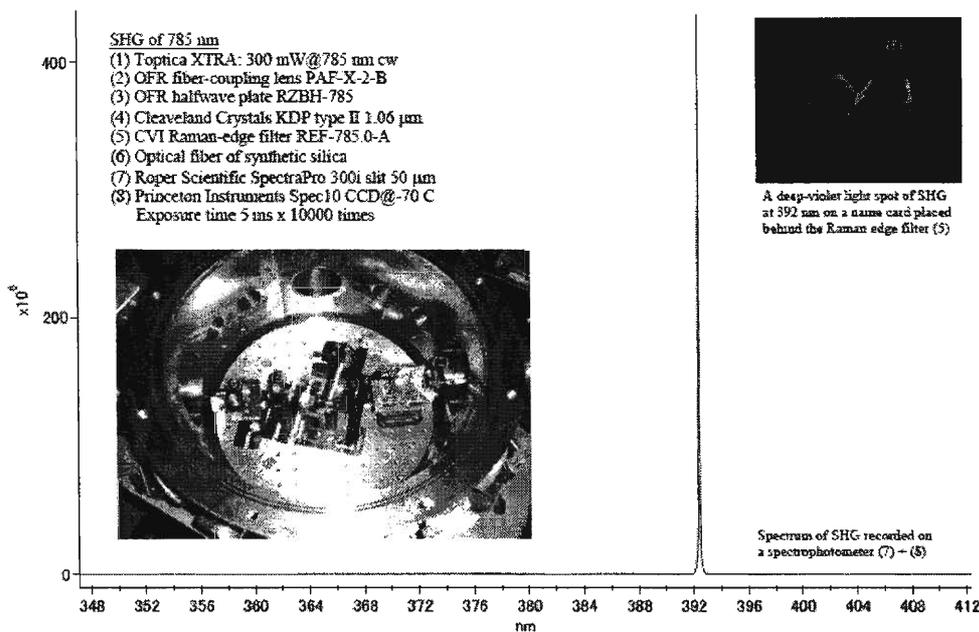


図 1 に光学系のセットアップおよび KDP による SHG 信号の分光スペクトルを示す。図の 392.5 nm に見られる鋭いピークが SHG 信号である。KDP 結晶は市販のレーザー装置などにも幅広く応用されている SHG 媒体の一つであり、本研究で構築する装置を用いて特性評価を行う際の基準を与える有用な系となる。

図 1. KDP 結晶による第二高調波発生. 真空槽内に設置された実験系と SHG 信号.

尿素は古くから知られる SHG 媒体であるが針状結晶になりやすく透明な三次元結晶を得ることが難しい。そこで針状結晶の粉末を粉砕してペレット状に成型し、レーザー光が照射された表面からの散乱光を検出する方法で SHG の検証を行った。図 2 は尿素的 SHG 信号および実験装置の模式図である。S/N 比が小さい原因は、励起光が結晶中に浸透する深さが浅いために相互作用領域が狭いこと、SHG 光が結晶中で散乱されて指向性を持たないことなどによる。これらの点は新規な光学非線形材料を開発するうえで考慮すべき指針となる。

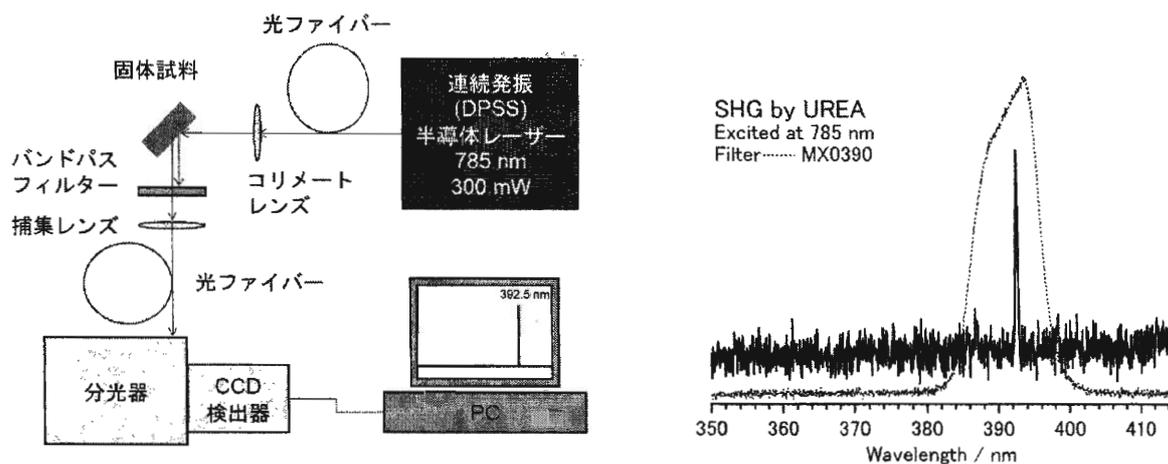


図 2. 尿素を用いた第二高調波発生. 装置の模式図および反射光として得られた SHG 信号.

## 6. 本研究と関連した今後の研究計画

構築した光学測定系を用いて新規に合成した化合物に関する第二高調波発生(SHG)あるいは第三高調波発生(THG)の検討およびその変換効率の評価を行っていく。その際、試料中に十分な相互作用領域を確保するため、特定の波長領域で透明性の高い結晶を作製するなど試料作成上の改良も視野に入れた物質開発を進めていく。ポリイン分子は可視から近赤外領域で透明であり THG が期待される分子であるがそれ自身の結晶化が困難であることから、他の分子との錯体形成により安定化された系の探索を行いつつその結晶化を試みる。臭素を含む銅-TTF 錯体においては結晶の履歴に応じて中心金属の電荷が系統的に変化する傾向がラマン分光によって示唆されていることからそのメカニズムについてさらに注意深く検討する。半導体ナノ粒子を用いた波長変換についてもその特徴を詳細に明らかにすることによって基礎と応用の両面からその効果を検討する。

## 7. 成果の発表

発表機関名	種類(著書・雑誌・口頭)	発表年月日	添付(済・未)
第 25 回化学反応討論会	口頭(ポスター)	2009.6.1-3	添付(済)
J. Phys. Chem. C (米国化学会)	学術雑誌(英文)	2009.9.1	添付(済)
第 3 回分子科学討論会	口頭(ポスター)	2009.9.21-24	添付(済)
日本物理学会秋の分科会	口頭(一般講演)	2009.9.25-28	添付(済)
第 2 回アジア錯体化学国際会議	口頭(招待講演)	2009.11.1-4	添付(済)
Carbon (Elsevier)	学術雑誌(英文)	2009.11.23	添付(済)
Inorg. Chem. (米国化学会)	学術論文(英文)	2010.2.15	添付(済)
日本化学会第 90 春季年会	口頭(ポスター)	2010.3.27	添付(済)