

< 1 > 超高密度フォトン利用実証レーザーシステムの開発

< 1 - 2 > 超高密度フォトン反応制御技術の開発

サブテマリーダー：光科学技術研究振興財団 コア研究室 研究リーダー 土屋 裕、青島紳一郎

応用のための計測・制御技術の開発

小テーマ： 実用化を目指した非線形光学材料の性能評価

研究従事者：大阪市大大学院理学研究科 橋本秀樹、静岡大学工学部 山田 隆、杉田篤史

光科学技術研究振興財団 コア研究室 研究員 高橋宏典、青島紳一郎

(1) 研究の概要、新規性及び目標

研究の概要

フェーズ では、光合成系の超分子集合体の合成とその機能の研究を行うとともに、ニトロアニリン型等の分子を用いた有機非線形光学材料の合成・結晶化とそのデバイスの応用開発を行った。研究の過程で、コア研究のテーマであるテラヘルツ電磁波に関する研究に集中し、テラヘルツ電磁波の発生効率の向上を目指して、有機非線形光学結晶の共鳴光励起を伴うサブピコ秒光整流作用を利用する発生法を検討した。さらに、発生効率の定量評価を行うためには、励起状態のエネルギー緩和及び位相緩和に関する情報を蓄積する必要があったため過渡吸収、フォトンエコー等の測定を行った。

フェーズ では、テラヘルツ電磁波の発生効率の向上を目指して、有機非線形光学結晶の共鳴光励起を伴うサブピコ秒光整流作用を利用する発生法を検討した。大出力テラヘルツ電磁波(THz 波) 発生を実現するために有機非線形光学材料の光励起状態に関する動力学過程について種々の分光計測法を適用することにより多角的に検討を行い、良質で大きな有機非線形光学結晶の開発と結晶の各面方位に即した物性評価を実施した。

研究の独自性・新規性

本共同研究チームが世界にさきがけて独自に開発した新規の *N*-ベンジル2-メチル-4-ニトロアニリン (BNA) 結晶を、良質で大型に作製し、コア研究に提供した。この新しい結晶が、従来から有機非線形光学結晶の中で最も高い転換効率を持つテラヘルツ光放出媒体として知られている、DAST を凌ぐ特性を有することが明らかにした。

コア研究では、この結晶を利用して、「超高密度フォトン利用実証レーザーシステム」の実例としての「全有機結晶テラヘルツ波発生・計測」(プレス発表実施) を実現した。

よって、独自性と新規性のある研究である。

研究の目標

フェーズ : コア研究室でおこなっているテーマ「テラヘルツ波とX線の発生」の目標を材料面から支援する。具体的には、300 - 500 nm まで連続的に波長可変なフェムト秒光パルスの発生を実現させ、この光パルスを光源としてフェムト秒時間分解吸収分光及びフェムト秒四光波混合分光法を行い、2-メチル-4-ニトロアニリン (MNA) 結晶が電子励起状態において示すエネルギー緩和過程及び位相緩和過程について解明する。

平成 12、13 年度は、光合成系の超分子集合体の合成とその機能の研究を行う。また、ニトロアニリン型等の分子を用いた有機非線形光学材料の合成・結晶化と、そのデバイス応用開発を行う。

平成 14 年度は、テラヘルツ電磁波の発生効率の向上を目指して、有機非線形光学結晶の共鳴光励起を伴うサブピコ秒光整流作用を利用する発生法を検討する。効率の定量評価を行うには、励起状態のエネルギー緩和及び位相緩和に関する情報を蓄積する必要があり、過渡吸収、フォトンエコー等の測定を行う。

フェーズ : 開発した新規有機非線形光学材料を用いて産業応用を目指す。

平成 15、16 年度は、大出力テラヘルツ電磁波発生を実現するための有機非線形光学材料の性能評価について種々の分光計測法を適用することにより多角的に検討を行う。良質で大きな有機非線形光学結晶の開発と結晶の各面方位に即した物性評価が目標である。

平成 17 年度は、大出力テラヘルツ電磁波発生を実現するための有機非線形光学材料の性能評価について種々の分光計測法を適用することにより多角的に検討を行い、良質で大きな有機非線形光学結晶の開発と、結晶の各面方位に即した非線形光学定数の定量評価を行う。実用化を目指した非線形光学材料の性能評価を達成する。

(2) 研究の進め方及び進捗状況

フェーズ 1 では、平成 12、13 年度は、<2>新規産業開発研究<2-a>先導的探索研究の中で、小テーマ「光合成色素・有機非線形光学材料の研究」を、平成 14 年度は<1-2>超高密度フォトン反応制御技術の開発<1-2-b>波長域拡大技術の開発の中で、小テーマ「共鳴励起を用いたテラヘルツ波発生効率の向上」として共同研究を実施し、フェムト秒時間分解吸収分光測定装置を開発し、MNA 誘導体のメタノール溶液の時間分解吸収スペクトルを測定し、BNA の過渡的な吸収特性に関する知見を得た。

各年度の詳細を以下に示す。

平成 12 年度は、特に光合成系等の新材料に関する研究を行った。光合成系におけるカロテノイドの機能発現機構を解明するために、新たに合成した超分子集合体の分子構造及び生体内における分子配列と機能についての研究を行った。ニトロアニリン型等の分子を用いた有機非線形光学材料を合成・結晶化して非線形光学定数等の物性を評価し、そのデバイス応用開発を行った。本テーマは、静岡大学工学部の橋本秀樹助教授の研究室で行った。

平成 13 年度は、非線形性を有する結晶と、光合成カロテノイドの新材料に関する研究を行った。大きな 2 次非線形性を有する結晶を生成することが可能なアニリン誘導体の薄膜及びバルク結晶成長を行ない、得られた結晶の THz 波発生、電場変調吸収・縮退 4 光波混合の特性を評価した。天然のものと同一の炭化水素骨格を有するが共役ポリエーテル鎖長が異なる光合成アナログ体の大量合成を行ない、光合成アンテナ蛋白系に再構築した。また、温度可変極低温吸収分光装置を用いての吸収・発光・発光励起スペクトル、カロテノイド分子末端構造の振動解析、選択的重水素置換 - カロテンの単結晶 X 線構造解析等を行った。本テーマは、静岡大学工学部の橋本秀樹助教授の研究室において、山田隆技管と共同で行った。

平成 14 年度は、有機非線形光学結晶を用いたテラヘルツ電磁波の発生効率を格段に上昇するためには共鳴光励起を伴うサブピコ秒光整流作用を利用する方法が提案された。発生効率を定量評価するためには光励起により生成する励起状態のエネルギー緩和及び位相緩和に関する情報を蓄積する必要があった。この目的達成のために過渡吸収、フォトンエコー等の測定を行った。本テーマは、大阪市立大学大学院理学研究科の橋本秀樹教授、静岡大学工学部の杉田篤史助手との共同研究で実施した。

フェーズ 2 では、フェーズ 1 の研究成果を利用し、進捗状況に合わせてテーマ名を変更しつつ、<1-2>超高密度フォトン反応制御技術の開発～応用のための計測・制御技術の開発において、小テーマ「非線形光学材料の計測・評価」(平成 15 年度)、「非線形光学材料の性能向上を目指した計測と評価」(平成 16 年度)、「実用化を目指した非線形光学材料の性能評価」(平成 17 年度)を実施した。また、この間に、所属機関の異動もあったため、共同研究体制を見直しつつ研究をおこなった。フェーズ 2 では、MNA 誘導体の大量合成を行い、ブリッジマン炉を用いた融液からの結晶成長を行ない、良質で大型の BNA 結晶を得た。さらに、メーカーフリッジ装置を構築し、結晶の 2 次非線形光学定数を決定し、非線形性発現機構に関する知見を得た。

各年度の詳細を以下に示す。

平成 15 年度は、大出力テラヘルツ電磁波 (THz 波) 発生を実現するために有機非線形光学材料の光励起状態に関する動力学過程について種々の分光計測法を適用することにより多角的に検討を行った。THz 波発生効率と励起状態の動力学過程との関係を明らかにすることが目標であり、具体的な測定対象となる有機非線形材料としては、既に良好な THz 波発生が確認できている 2-メチル-4-ニトロアニリン (MNA) 誘導体を筆頭候補として、その他新規に開発した種々の有機分子や強誘電性高分子についても検討した。励起状態の動力学過程の解明に関しては、背景となる物理・化学

に関する知識を蓄積することが必須であった。したがって、光合成色素や光合成系に関する測定も同時進行することにより、現象の理解の手助けとなる情報取得を行った。具体的な分光計測方法としては、過渡吸収、時間分解発光、4光波混合（フォトンエコー、過渡グレーティング等）などを検討し、有望なものを適用した。本テーマは、大阪市立大学大学院理学研究科の橋本秀樹教授、静岡大学工学部の杉田篤史助手との共同研究で実施した。

平成16年度は、大出力テラヘルツ電磁波発生を実現するための有機非線形光学材料の性能評価について種々の分光計測法を適用することにより多角的に検討を行った。良質で大きな有機非線形光学結晶の開発と結晶の各面方位に即した物性評価が本年度の目標であったが、具体的な測定対象となる有機非線形材料としては、既に良好なTHz波発生が確認できているMNA誘導体を筆頭候補として、その他我々のグループで新規に開発した種々の有機分子や光合成色素蛋白複合体についても検討した。物性評価の目標としては、二次非線形感受率テンソルの決定を始めとして、励起状態の動力学過程の解明に関する背景となる物理・化学に関する知識の蓄積を目指した。具体的な分光計測方法としては、第二高調波発生、メーカーフリッジ測定、過渡吸収、時間分解発光、4光波混合（フォトンエコー、過渡グレーティング等）などを適用した。本テーマは、大阪市立大学大学院理学研究科の橋本秀樹教授との共同研究で実施した。

平成17年度は、大出力テラヘルツ電磁波発生を実現するための有機非線形光学材料の性能評価について種々の分光計測法を適用することにより多角的に検討を行った。BNA結晶を筆頭候補として、置換基を種々改変した誘導体を用いてゾーン精製・ブリッジマン法による融液結晶成長による良質で大きな有機非線形光学結晶の開発と、結晶の各面方位に即した非線形光学定数の定量評価を行った。その他我々のグループで新規に開発した種々の有機分子や光合成色素蛋白複合体についても、その非線形光学過程に注目し、物性評価を行った。物性評価の目標としては、2次非線形感受率テンソルの決定を始めとして、励起状態の動力学過程の解明に関する背景となる物理・化学に関する知識の蓄積を行い、実用化を目指した非線形光学材料の性能評価を達成した。本テーマは、大阪市立大学大学院理学研究科の橋本秀樹教授との共同研究で実施した。

以上のとおり、本共同研究は当初計画を十二分に達成し、完了した。本テーマの目標達成度は130%である。

(3) 主な成果

フェムト秒時間分解吸収分光測定

有機非線形光学材料における共鳴励起によるテラヘルツ波発生効率の増強過程の基礎メカニズムを検証するため、フェムト秒時間分解吸収分光測定装置の開発を行った。BNAの単結晶をメタノール中に溶解したものの時間分解吸収スペクトルでは、光励起直後に負の吸収が2つ観測され、時間が経過するとこの吸収は消滅し、代わりに正の吸収の現れることが分かった。

MNA誘導体の合成と結晶成長

様々な置換基を有するMNA誘導体の大量合成を行い、共同研究に供した。確立したブリッジマン炉を用いた融液からの結晶成長を行い、数種類のMNA誘導体からの良質な単結晶の作製を行った。単結晶試料の透明性を追求し、種々の条件だしを行った。その結果、BNAでは、良質で大型の結晶成長に成功した。

メーカーフリッジ法による非線形光学材料の性能評価

実用化を目指した非線形光学材料の性能評価のために、メーカーフリッジ装置を構築し、基礎的な性能評価として、結晶の2次非線形光学定数(dテンソル)を決定した。その結果、BNAの d_{333} は、吸収端を500nm近辺に持つ非線形光学結晶の中で最大の大きさを持ち、また、非対角成分 d_{322} 、 d_{311} も非対角成分としてはかなり大きな値を持つ事が明らかになった。さらに、定量決定したdテンソル成分と結晶中における分子配置、および分子間相互作用効果を加味した超分子モデルを用いて、結晶の非線形性発現機構を解明した。

各年度の詳細を以下に示す。

平成 12 年度：

光合成アンテナカロテノイドアナログ体の全合成に関して、天然カロテノイドと同一の分子骨格を有するが共役鎖長が異なるアナログカロテノイドの全合成を達成した。低原子価チタンを用いたカップリング反応を採用することにより、ターゲットとしていたスフェロイデンのアナログ体の他にスピリロキサンチン、リコペンのアナログ体も同時に調製できるユニークな合成法を開発した。

アニリン誘導体を用いた新規非線形光学材料に関して、アニリンに種々の置換基を導入した新規誘導体の合成を行った。得られた試料を用いて溶液法により結晶成長を行った。予備的に粉末法を用いて第 2 高調波 (SH) 活性を調査したところ、幾つかは高い活性値を持つことがわかった。目下、開発した新規材料の製造特許申請の準備を行っている。さらに、現在までのところ最高の SH 活性値を示す BNA を用いて、真空蒸着法による薄膜結晶成長を行った。初期的な段階ではあるが、良好な結晶性を示す薄膜成長に成功しており、SH 活性の異方性を確認している。

平成 13 年度：

MNA 誘導体単結晶の THz 波放射特性

MNA 誘導体単結晶にフェムト秒パルス光を照射した際、光整流作用により放射される THz 波スペクトルを E0 サンプリング法により検出した。THz 波エミッタ として通常用いられている無機半導体結晶 ZnTe と有機結晶の中では最高性能の THz 波放射特性を持つ DAST 結晶に関しても同様の測定を行い、THz 波の放射特性 (強度及びスペクトル) について比較検討した。積分強度で比較した場合、BNA では ZnTe の 2/3 程度、有機結晶ではチャンピオンデータを誇っていた DAST 結晶と同程度の THz 波強度が観測できた。有機結晶の単位格子あたりの非線形分極率を与える χ テンソルを算出することにより、各々の結晶を用いた場合に放射される THz 波の強度を半定量的ではあるが説明できることが明らかになった。THz 波のスペクトル形状に関しては低周波フォノンモードによる吸収の影響を考慮する必要があることが指摘された。

スフェロイデンアナログを再構築した人工光合成光反応中心複合体の創成

天然カロテノイドの一種スフェロイデンと同一の炭化水素骨格を有するが共役ポリエン鎖長が異なるアナログ体を合成し、それを光合成細菌 *Rhodobacter sphaeroides* のカロテノイド欠損突然 (R26.1 突然変異株) より調製した光反応中心複合体に再構築した人工光合成光反応中心複合体を創成した。創成した複合体の単結晶を作成し、X 線結晶構造解析を行った。2.7 Å 分解能での構造解析に成功した。再構成されたスフェロイデンは天然の場合と同様の 15-シス構造を取り反応中心に結合していることが明らかになった。天然の光反応中心複合体の場合に比べ、再構成したアナログカロテノイドでは若干、炭素-炭素の捩れ角が異なる部位が存在することが明らかになった。

選択的重水素置換 -カロテンの単結晶 X 線構造解析

光合成色素 -カロテンの任意のオレフィン水素 2 個を対称的に重水素に置換した一連の化合物を合成、単結晶試料を作成し、X 線結晶構造解析を行った。結晶内における分子構造について詳細に比較検討した。 -カロテンの半分以下の共役鎖長を持つレチナール同族体において確立している経験則、すなわち重水素に隣接する C=C 二重結合から C-C 単結合に電荷分布の移動がおり、その結果 C=C 結合次数の低下と C-C 単結合次数の増大が起こると言う経験則が、溶液中のフリーな重水素置換 -カロテンでは成り立つが、結晶中においては全く成り立たないと言う非常に興味深い結果を得た。このことは結晶内における分子間相互作用効果を顕著に反映した結果だと推測される。

生理活性ポリエンより誘導したヒドラゾン類の非線形光学特性

一連の共役ポリエン鎖長を有するレチナール同族体と 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとを縮合したヒドラゾン類に関して、PMMA ポリマー中にドーブした試料の電場変調吸収スペクトルの測定を行い、分子構造と非線形光学特性との関係について詳細に調査した。有機分子の非線形性の発現には遷移双極子能率とその超分極率 (D 因子)、光励起に誘起される分極率変化 () 及び静的双極子能率の変化 (μ) が密接に関係している。今回調査したヒドラゾン類の場合、通常の測定では無視されてきた D 因子が非線形性の発現の主要因となっていると言う非常に興味深い実験結

果を得た。一連のヒドラゾン類の吸収スペクトルにはLEバンド及びHEバンドの2つの光学遷移が観測される。INDO-CI分子軌道計算の結果、各々のバンドはHOMOからオルト位のニトロ基に局在するLUMO及びパラ位の水素に局在するLUMOL+1軌道への遷移に帰属される。外部電場を印加することにより励起状態においてパラ位のNO₂からオルト位のNO₂へ電化移動が起こり、そのことによりD因子が非線形性発現の主要因になることが示唆された。本研究成果は有機非線形光学分子をデザインするための全く新しい分子設計指針を提案するものである。

平成14年度：

有機非線形光学材料MNAにおける共鳴励起によるテラヘルツ波発生効率の増強過程の基礎メカニズムを検証するため、フェムト秒時間分解吸収分光測定装置の開発を行った。本研究では、最終的に光パラメトリック増幅器を用いることにより励起光波長が連続的に可変な分光光学装置を完成する予定であるが、平成14年度はその前段階としてTi:Sapphireレーザーの第二高調波光(405 nm)を励起光源とする分光光学装置の開発を行った。

図1に我々が開発したフェムト秒ポンププローブ分光装置の概略図を示す。チタンサファイア再生増幅器からの光パルス(50 fs、500 μJ @800 nm、1 kHz)を二つに分け、それぞれ、試料を光励起するためのポンプ光、吸収スペクトルを導出するためのプローブ光として用いた。ポンプ光は、基本波光の第二高調波光である400 nmの光パルスである。一方、プローブ光として基本波光を光路長2 mmの水中で自己位相変調することによって発生したフェムト秒白色光を用いた。図2に励起光とプローブ光とのクロスコリレーション波形を示す。クロスコリレーション波形により見積もられた分光装置の時間分解能は、プローブ光の波長にほとんど依存せず、120 fsである。

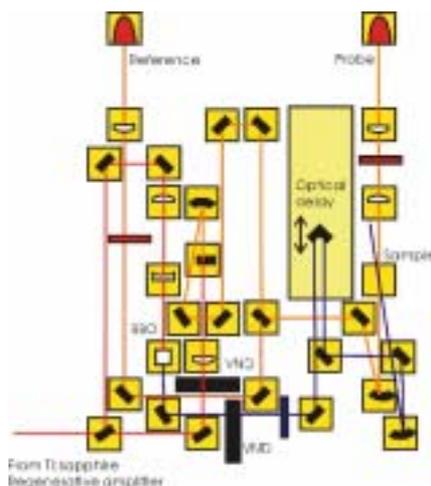


図1 フェムト秒時間分解吸収分光測定装置の概略図

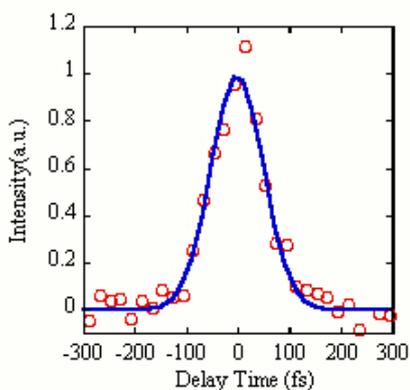


図2 励起光(405 nm)とプローブ光(650 nm)との相関波形
相関時間は 120 ± 10 fs(FWHM)

次に、MNA系での応用への準備段階として、光合成色素として有名な all-*trans*- β -carotene の時間分解吸収スペクトルを計測することを通じて、完成されたフェムト秒時間分解吸収分光測定装置の最終的な性能の確認を行った。All-*trans*- β -carotene の光励起後の動力学過程は平成 14 年 1 月 20 日発刊の米科学誌サイエンスに研究代表者(橋本)が共著論文として研究成果を報じている通り、フェムト秒時間領域においてのみその描像が明らかにされる世界最速の光物理過程である。したがって、同試料を用いた計測を行うことにより今回構築した分光測定装置の性能が正当に評価できることとなる。また、BNA 結晶の大量調製も行った。

図 3 に光励起後 200 fs と 1 ps における all-*trans*- β -carotene の過渡吸収スペクトルを示す。all-*trans*- β -carotene の定常吸収スペクトルもあわせて示した。励起光の波長は 400 nm (25000 cm^{-1}) である。過渡吸収スペクトルは、 19000 cm^{-1} よりも高い周波数では負の吸収成分を観測し、 16000 cm^{-1} 、 19000 cm^{-1} および 12000 cm^{-1} よりも低い周波数領域では正の吸収成分を観測した。このうち、負の吸収成分は、光励起に伴い、基底状態の電子数が減少したことによる退色過程に相当し、正の吸収成分は電子励起状態間の遷移に起因するものと考えられる。また、周波数領域 16000 cm^{-1} - 19000 cm^{-1} に現れた吸収帯は 200 fs、1 ps のいずれの時間でも観測されたのに対し、 12000 cm^{-1} よりも低い周波数帯に観測された吸収帯は、1 ps の時には観測されていないことが分かる。

図 4 は 20000 、 17500 、 10000 cm^{-1} における過渡吸収の時間依存性を示す。これらは上記の 3 種類の吸収帯の代表的な観測点に相当するものである。このうち、 10000 cm^{-1} における過渡吸収は光励起後時定数 500 fs で減衰するのに対し、 17500 cm^{-1} における吸収帯は光励起後時定数 300 fs で形成され、その後時定数 16 ps に減衰することが分かる。一方、 20000 cm^{-1} の過渡吸収は時定数 400 fs および 7 ps で減衰する二種類の成分の存在することが明らかになった。これらの実験結果は、従来の研究結果を再現するものであった。このように all-*trans*- β -carotene への応用を通じてフェムト秒過渡吸収分光測定装置の有効性が確認された。

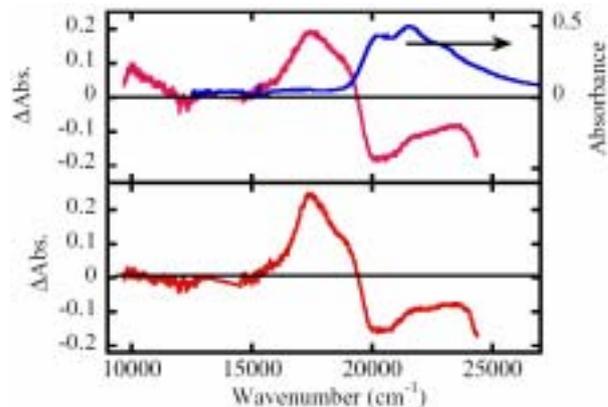


図 3 all-*trans*- β -carotene の過渡吸収スペクトル

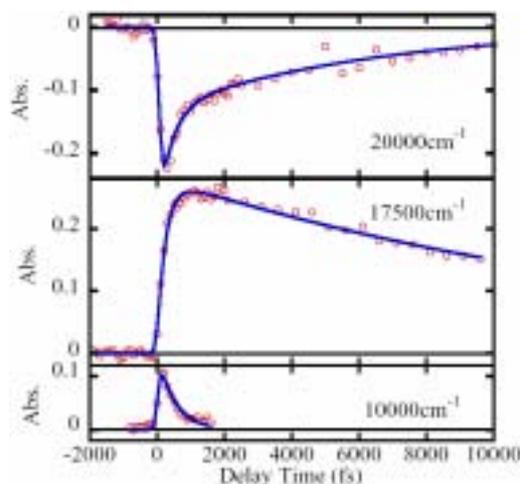


図4 過渡吸収の時間依存性

これまでに、有機非線型光学結晶 BNA は、可視もしくは近赤外領域の波長を持つフェムト秒光パルス照射することにより、テラヘルツ波を発生することが観測された。従来、有機非線型光学結晶の中では DAST が最も高いテラヘルツ放出媒体であることが知られていたが、BNA では DAST のおよそ 7 倍という高いテラヘルツ波変換効率を持つことが明らかにされた。更に高いテラヘルツ波発生の変換効率を実現する手段として、我々は励起光源であるフェムト秒光パルスの波長を BNA の吸収波長領域に調整し、共鳴励起効果を利用することが有効であると考えている。本研究では、この共鳴励起効果を利用したテラヘルツ波発生効率の向上を実現する上で重要な情報となる当該物質における非線型光応答性について検証した。一般に、共鳴領域の非線型光学効果は、エネルギー緩和過程及び位相緩和過程と非常に密接な関係のあることが知られている。これらの動力学過程は共鳴励起におけるテラヘルツ発生効率と非常に密接に結びついているものと思われる。平成 14 年度は、エネルギー緩和過程を計測するための分光分析装置の開発を行い、続いてそれを利用して BNA の動力学過程の調査を行った。

図 5 に MNA 溶液の時間分解吸収スペクトルを示す。定常吸収スペクトルも合わせて示している。試料は BNA の単結晶をメタノール中に溶解したものであり、試料の劣化を防ぐために溶液試料は循環した。光励起直後(0 fs および 200 fs)に、負の吸収が観測され、時間が経過するとこの吸収は消滅し、代わりに正の吸収の現れることが分かる。図 6 に過渡吸収の時間依存性を示す。3 つの異なる周波数点での時間変化を示している。いずれの周波数においても光励起直後は負の成分が優勢であるが、500 fs 程度経過すると負の吸収が消え、正の吸収成分が優勢となることが分かる。時間変化は 2 種類の異なる減衰時定数を持つ指数関数的減衰成分の和により再現することが出来た。早く減衰する成分は、23500 cm^{-1} において $\tau_1 = 700 \pm 100$ fs、22500 cm^{-1} において $\tau_1 = 400 \pm 100$ fs、20000 cm^{-1} において $\tau_1 = 300 \pm 100$ fs と決定された。一方、遅く減衰する成分の減衰時定数 τ_2 には有意な観測周波数依存性が認められず、 $\tau_2 = 2.6 \pm 0.3$ ps (22500 cm^{-1} の実験結果より推測) と決定された。早く減衰する成分が観測する波長により減衰時定数が大きく異なることが分かったが、これは 2 種類の異なる減衰時定数を持った電子励起状態からの寄与が存在するためであると考えている。実際に、特異値解析を行ったところ、過渡吸収スペクトルは 3 成分の寄与から構成するということを示す結果となった。早く減衰する成分は 2 種類存在するが、そのいずれもが負の吸収変化として観測された。観測された波長領域は、定常吸収の観測される波長域と比較して低周波数領域側であることから、いずれも電子励起状態からの誘導放出によるものであると考えられる。一方、遅く減衰する成分は正の吸収変化として観測されていることから、電子励起状態間の遷移による信号であると考えられる。

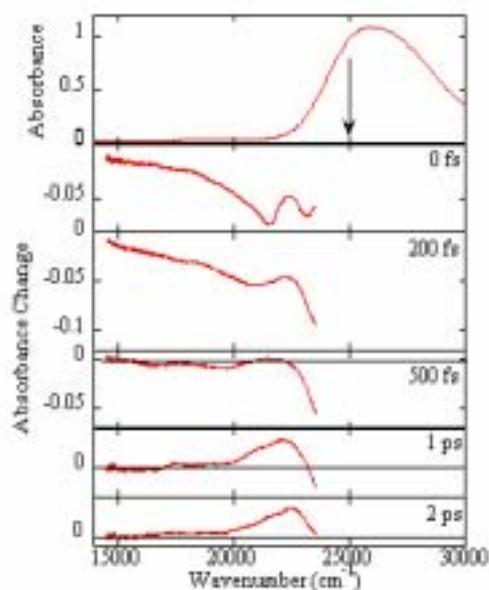


図5 BNAの時間分解吸収スペクトル

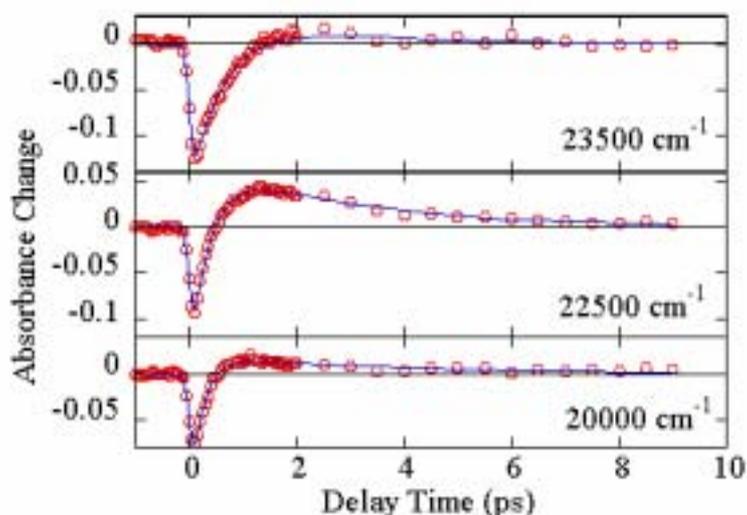


図6 BNAの過渡吸収の時間変化

平成15年度：

有機非線型光学結晶BNAは、高強度のテラヘルツ波が発生することで注目を集めている。従来の研究ではBNA結晶の吸収に対して非共鳴領域の波長を持つ光パルスを励起源としてテラヘルツ波の発生を試みてきた。更に高いテラヘルツ波の発生を実現する手段として、共鳴領域の波長を持つ光パルスを励起源とする方法が有効であると考えられる。このような共鳴領域での利用について考える上で電子励起状態が関与する光応答性についての基礎的な知見を得ることは必要不可欠であろう。BNAの励起状態に関する動力学現象を理解する目的で実施したBNAの時間分解吸収分光の実験結果に対する解析を行った。

典型的な周波数における過渡吸収の時間変化を調査したところ、過渡吸収スペクトルは3種類の相異なる減衰時定数(300 fs, 600 fs, 2.6 ps)を持つ指数関数的な減衰成分により構成されることを明らかにした。各減衰成分のスペクトル分布を決定するため、特異値分解法(Singular Value Decomposition)を利用したスペクトル分離を試みた。今回用いた分光システムでは、時間分解吸収スペクトルはCCDカメラの素子数である1320ピクセルに分割して記録している。一方、102点の異

なる遅延時間で時間分解吸収スペクトルを計測した。この 1320×102 点の時間-周波数同時分解吸収スペクトルのデータセットとする行列を作り、特異値分解を行った。この解析により、102 点の特異値とそれに対応するスペクトル及び吸収の時間変化が得られるが、もっとも大きな特異値 3 個及びそれに対応する吸収スペクトル、時間変化を抽出した。そして、これらを再構成することにより各減衰成分に対応するスペクトルが決定された。

図 7 に各減衰成分に対応するスペクトルを示す。定常吸収スペクトル及び定常発光スペクトルも併せて表示している。300 fs 成分は、負の吸収成分であり、概ね定常発光吸収スペクトルと同じスペクトル領域に現れることが分かる。各々のピーク位置もほぼ一致していることから、300 fs 減衰成分は誘導放出によるものであると考えられる。600 fs 減衰成分は、300 fs 減衰成分と同様に負の吸収成分であるが、それよりも高周波数側に現れる。定常吸収スペクトルの吸収端とほぼ一致することから、定常吸収スペクトルの退色による信号であると考えられる。2.6 ps 減衰成分は低周波数側に正の吸収成分、高周波数側に負の吸収成分である。このうち、低周波数側に現れる正の吸収成分は励起状態による吸収によるものであると予想される。一方、高周波数側に現れる負の吸収は、600 fs 減衰成分と同様に定常吸収の観測されている周波数域と一致するため、この成分も定常吸収スペクトルの退色によるものであると考えられる。これらの 3 成分が BNA の光反応性の中で、どのような役割を担い、かつ共鳴領域の光パルスを励起源としたテラヘルツ波放射上で高効率化にどのように生かされるかについて現在検討中である。

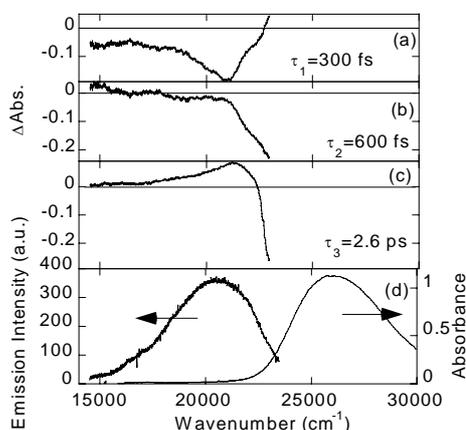


図 7 BNA における時間分解吸収を構成する各寿命成分のスペクトル
定常吸収及び定常発光スペクトルも併せて示す

平成 15 年度後半では、THz 電磁波発生に関して良好な特性を持つ MNA 誘導体に注目し、試料の大量調製、良質な単結晶試料の作成（結晶成長）、単結晶の面方位の決定、材料の性能評価に焦点を絞って研究を展開し、顕著な研究成果を得た。

粉末法による測定で第二高調波発生効率の既知で、しかも単結晶 X 線構造解析が完了している、(a) BNA (*N*-ベンジル-MNA)、(b) MNA4 (*N*-1-フェエニリエチル-MNA)、(c) MNA5 (*N*-ジフェニルメチル-MNA)、(d) MNA7 (*N*-2-ナフチルメチル-MNA) の 4 つの試料について大量調製をおこなった（化学構造に関しては図 8 参照）。

結晶成長に関しては、光学的に良好な単結晶試料の育成方法とヘキカイによる良質な試料表面の確保について検討した。結晶成長法には溶液成長と融液成長を採用した。溶液成長では従来技術を踏襲し、成長条件を比較検討しながら、さらに良質な結晶作成に挑戦した。融液成長に関しては、垂直型ブリッジマン炉を構築し、種々の条件出しをおこなった。その結果、特に融液成長法を用いて光学的に良質で試料サイズの大きな単結晶成長に成功するという、顕著な成果を達成した。得られた結晶を用いてヘキカイ特性とマクロな結晶面の観察をおこなった。結晶面の観察には実体顕微鏡とデジタルカメラを組み合わせたシステムを構築し、試料観察に用いた。様々な成長条件で作成した単結晶試料に関して、形状観察データを蓄積した。

透過型 X 線ラウエ法によって上述した 4 つの MNA 誘導体単結晶の結晶方位を決定した。その結果、空間群 $Pna2_1$ に属する MNA3 と MNA4 はヘキカイ面を有し、その面に垂直な方向に b 軸が、as-grown の結晶の長辺方向に a 軸が、短辺方向に c 軸が存在する事がわかった。一方、別の空間群 $P2_12_12_1$

に属する MNA5 と MNA7 はヘキカイ特性を示さず、長辺方向に c 軸が、短辺方向は $[110]$ 結晶面で囲まれている事がわかった。MNA5 は a 軸と c 軸の長さが非常に近いので、この二つをラウエ法で区別するのは原理的に困難であり、代わりに a_1 軸と a_3 軸と言う表現を取る必要があることが指摘された。

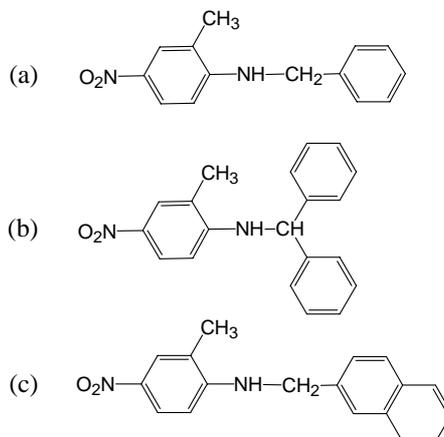


図 8 MNA 誘導体の構造

最後に、有機非線形材料の性能評価に関しては、励起状態のダイナミクスを決定する目的で、フェムト秒時間分解吸収測定系の構築をおこなった。ロックインアンプを用いた時間分解波形の観測と液体窒素冷却型 CCD 検出器を用いたスペクトル波形の測定系の両方を構築した。有機溶媒中の MNA 誘導体に関する測定をおこない、フェムト秒オーダーの超高速緩和過程の検出と解析に成功した。この結果は、今後の素子材料の開発に大いに役立つものと期待している。

平成 16 年度：

大出力テラヘルツ電磁波 (THz 波) 発生を実現するための有機非線形光学材料の性能評価について種々の分光計測法を適用することにより多角的に検討をおこなった。具体的な測定対象となる有機非線形材料としては、既に良好な THz 波発生が確認できている MNA 誘導体について検討した。

まず、様々な置換基を有する MNA 誘導体の大量合成をおこなった。15 年度確立したブリッジマン炉を用いた融液からの結晶成長をおこない、これら MNA 誘導体からの良質な単結晶の作成を目指して勢力的に研究を展開した。特に、単結晶試料の透明性を追求し、種々の条件だしをおこなった。得られた結晶の面方位は、15 年度と同様、X 線ラウエ法により評価した。

つぎに、結晶の 2 次非線形光学定数 (d テンソル) の測定をおこなうための装置を作成して稼働し、各 MNA 誘導体結晶の d テンソル成分を決定した。 d テンソルの決定には、第二高潮波発生法を採用し、その励起光源としては Nd : YAG レーザーの基本波 (1064 nm) を用いた。結晶試料は回転ステージ上に固定し、励起光の偏光 (p 偏光および s 偏光) に対して任意角度に回転角を設定できるようにした。原理的に全部で 27 個ある d テンソル成分に関して、結晶構造および結晶内における分子配置を考慮することにより、測定結果をシミュレーションするコンピュータプログラムの開発も平行しておこなった。

また、単結晶作成に用いる材料 (各誘導体分子) の特性を評価する目的でフェムト秒過渡吸収分光法を用いた試料評価をおこなったが、今年度ではこの研究の拡張として、四光波混合・フォトンエコー・過渡グレーティング法等を用いた研究を開始するための準備をおこなった。

以上の研究を通じて、1) 光学的に良質で大型の BNA 単結晶の成長に成功した (図 9)、2) d テンソルの成分比を実験的に検証し、 d_{zzz} 成分の異常な増大を観測した、3) d_{zzz} の異常な増大は、超分子クラスターを考えることで定性的に説明可能であることを明らかにした、4) 結晶中の水素結合によって形成されるネットワークが d テンソルに大きく影響を与える事が明らかにした。今年度の目標である良質で大きな有機非線形光学結晶の開発と、二次非線形感受率テンソルの決定等の結晶面方位に即した物性評価をすることができ、当初の計画を十分満足する研究成果が得られた。

平成 17 年度：

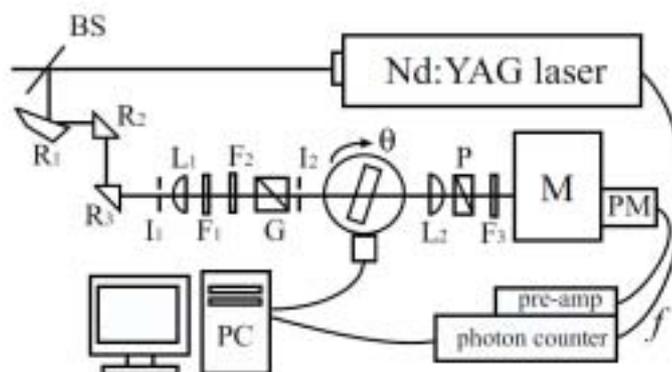
最終年度も引き続き、様々な置換基を有する MNA 誘導体の大量合成をおこない、共同研究に供し

た。平成 16 年度に確立したブリッジマン炉を用いた融液からの結晶成長をおこない、数種類の MNA 誘導体からの良質な単結晶の作製をおこなった。特に、単結晶試料の透明性を追求し、種々の条件だしをおこなった。得られた結晶の面方位は、X 線ラウエ法により決定した。



図 9 成長に成功した良質で大型の BNA 結晶

次に、実用化を目指した非線形光学材料の性能評価のために、メーカーフリッジ装置を構築し、基礎的な性能評価を行い、その後、このメーカーフリッジ装置を用いて、有機非線形光学結晶の実用化可能性の定量的尺度となる、結晶の 2 次非線形光学定数 (d テンソル) を決定した。図 10 は、実験配置の模式図を示す。励起光源としては Nd : YAG レーザーの基本波 (1064 nm) および波長可変 MOPO レーザーを用いた。BNA の d テンソルの三つの成分、 d_{333} 、 d_{322} 、 d_{311} をメーカーフリッジ法によって決定できた。図 11 に一例として、 d_{333} を決定した時の実験結果を、表 1 にこの結果から得られた値を示す。結論として、BNA の d_{333} は、吸収端を 500 nm 近辺に持つ非線形光学結晶の中で最大の大きさを持つ事が明らかになった。また、非対角成分 d_{322} 、 d_{311} も非対角成分としてはかなり大きな値を持つ事が明らかになった。原理的に全部で 27 個ある d テンソル成分に関して、結晶構造および結晶内における分子配置を考慮することにより、測定結果をシミュレーションするコンピュータプログラムの開発も平行して行った。そして、定量決定した d テンソル成分と結晶中における分子配置、および分子間相互作用効果を加味した超分子モデルを用いて、結晶の非線形性発現機構を解明した。そのために、測定に用いた単結晶試料の X 線結晶構造解析を再度行い、より詳細な構造データにもとづく解析を実現した。



BS: Beam splitter, R_1 , R_2 , R_3 : corner prism, I_1 , I_2 : iris, L_1 , L_2 : lens, F_1 : ND filter, F_2 , F_3 : color-glass filter, P: polarizing film, G: Glan-laser prism, M: monochromator, PM: photomultiplier

図 10 メーカーフリッジ装置の実験配置の模式図

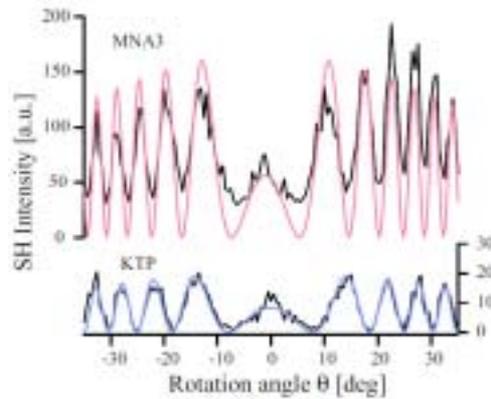


図 11 実験結果

上：(010) 面から測定した d_{333} によるフリンジ
 下：Y-cut KTP におけるフリンジ
 (black: experimental, color: fit)

表 1 フリンジから得られた値

d_{333} [pm/V]	n_z^o	$n_z^{2\omega}$
304 ± 73	1.84 ± 0.02	2.19 ± 0.03

論文数：7 1 口頭発表件数：9 8

(4) 研究成果に関する評価

国内外における水準との対比

独自に開発した新規の BNA 結晶を、良質で大型に作製し、コア研究に提供した。結晶の評価を実施し、この新しい結晶が、テラヘルツ波発生において優れた特性を有することが明らかになった。よって、世界的に高い水準の研究を実施した。

実用化に向けた波及効果

テラヘルツ波発生において有機結晶を用いることで、安価、高性能、簡便な計測等の提供を可能にする。BNA 結晶は、潮解性が無い点で優れた結晶であるとともに、有毒元素を含まないため、環境対応の点からも有望である。

よって、本事業の成果は実用化に向けて大きな波及効果をもたらすものと期待できる。

(5) 残された課題と対応方針について

フェーズ 2 では、大阪市立大学において、独自に開発した新規の BNA 結晶をさらに詳細に評価するとともに、テラヘルツ波発生に利用した具体的な産業展開を図る。