

<p>&lt; 1 - 2 &gt; 超高密度フォトン反応制御技術の開発</p> <p>サブテーマ名： 応用のための計測・制御技術の開発</p> <p>小テーマ名： 実用化を目指した非線形光学材料の性能評価 （フェーズⅠ）</p> <p>サブテーマリーダー 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</p> <p>研究従事者 大阪市立大学大学院理学研究科教授 橋本秀樹、静岡大学工学部技官 山田 隆、 静岡大学工学部助手 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</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>研究の概要</p> <p>フェーズⅠ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。</p> <p>本テーマは、大阪市立大学大学院理学研究科 橋本秀樹教授、静岡大学工学部杉田篤史助手との共同研究で実施した。</p> <p>フェーズⅡ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。</p> <p>本テーマは、大阪市立大学大学院理学研究科 橋本秀樹教授との共同研究で実施した。</p> <p>研究の独自性・新規性</p> <p>橋本教授チームが世界にさがけて独自に開発した新規の<i>N</i>-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、本テーマに提供した。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を明らかにし、さらに、本事業では、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」（プレス発表も実施）を実現するなど、独自性と新規性の高い研究である。</p> <p>研究の目標</p> <p>フェーズⅠ：コア研究室でおこなう研究テーマ「テラヘルツ波とX線の発生」を材料面から支援する。</p> <p>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。</p> <p>フェーズⅡ： 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。</p>
<p>研究の進め方及び進捗状況</p> <p>フェーズⅠでは、平成12、13年度は、&lt; 2 &gt;新規産業開発研究&lt; 2-a &gt;先導的探索研究で、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&lt; 1-2 &gt; 超高密度フォトン反応制御技術の開発&lt; 1-2-b &gt; 波長域拡大技術の開発で、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。</p> <p>フェーズⅡでは、フェーズⅠ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、&lt; 1 - 2 &gt; 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。この間、共同研究者の所属機関に変更があったため、共同研究体制を見直している。</p> <p>フェーズⅢ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。</p> <p>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、目標達成度は 130 %である。</p>

## 主な成果

### 具体的な成果内容：

#### 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、種々の条件出しを行った。その結果、BNAでは、良質で大型の結晶成長に成功した。

#### メーカーフリン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、メーカーフリンジ装置を構築し、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。

特許件数：0

論文数：70

口頭発表件数：98

## 研究成果に関する評価

### 1 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。これら世界的に高い水準の研究を実施した。

### 2 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、簡便なテラヘルツ波による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。

## 残された課題と対応方針について

フェーズでは、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。

	J S T負担分（千円）							地域負担分（千円）							合 計
	H 12	H 13	H 14	H 15	H 16	H 17	小計	H 12	H 13	H 14	H 15	H 16	H 17	小計	
人件費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
設備費	0	0	547	0	0	0	547	0	0	0	0	0	0	0	547
その他研究費 （消耗品費、材料費等）	0	0	2,469	3,017	1,970	1,430	8,886	4,000	4,000	4,000	4,000	1,000	1,100	18,100	26,986
旅費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
その他	0	0	0	0	0	587	587	0	0	0	0	0	0	0	587
小 計	0	0	3,016	3,017	1,970	2,017	10,020	4,000	4,000	4,000	4,000	1,000	1,100	18,100	28,120

## 代表的な設備名と仕様〔既存（事業開始前）の設備含む〕

J S T負担による設備：高密度フォトン発生計測装置、オシロスコープ

地域負担による設備：