

<p>< 1 - 2 > 超高密度フォトン反応制御技術の開発 サブテーマ名： 応用のための計測・制御技術の開発 小テーマ名： 非線形光学材料の計測・評価 (フェーズ)</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 青島紳一郎 研究従事者 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 青島紳一郎</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標 研究の概要 フェムト秒光パルスの高密度光電場は、様々な光化学反応へ応用することで新たな可能性を切り開くことのできるものと期待される。そこで、高密度フォトンを用いた非線型分光計測法による光機能性ナノ分子の実験的検討を実施する目的で、共役高分子に高強度のフェムト秒パルスの照射を試行した。この際、予期しない新規な現象として、光重合反応により生成物が得られることが明らかになった。 本テーマは、静岡大学工学部杉田篤史助手との共同研究で実施した。 研究の独自性・新規性 チオフェン等の非線型光学特性を有する共役高分子が、低い光子エネルギーのフェムト秒パルスで重合し、反応生成物を形成するという新規な現象を発見し、非線形光学材料の計測・評価の研究としての研究成果を特許申請することができた。よって、独自性と新規性のある研究成果が得られた。 研究の目標 高密度フォトンを用いた非線型分光計測法により、光機能性ナノ分子の調査を行う。ナノメートルスケールサイズの領域で光機能性の集積化された巨大分子の光応答性について調査するとともに非線型光学効果について検証する。</p>
<p>研究の進め方及び進捗状況 本共同研究は、平成 16 年度のみ < 1-2 > 超高密度フォトン反応制御技術の開発で、小テーマ「非線形光学材料の計測・評価」として実施した。関連テーマに大阪市立大学橋本教授を中心にして実施した < 1-2-b > 波長域拡大技術の開発の小テーマ「共鳴励起を用いたテラヘルツ波発生効率の向上 (平成 14 年度)」およびフェーズ の < 1-2 > 超高密度フォトン反応制御技術の開発の小テーマ「非線形光学材料の計測・評価 (平成 15 年度)」がある。研究体制を見直しの過程で、本テーマは一年間の独立した共同研究テーマとなった。 高密度フォトンを用いた非線型分光計測法を検討する過程で、チオフェン等の非線型光学特性を有する共役高分子が、低い光子エネルギーのフェムト秒パルスで重合し、反応生成物を形成するという新規な現象を見出した。さらに、このナノメートルスケールサイズの領域で光機能性の集積化された巨大分子の生成について詳しく実験し、新しい重要な知見を得ることができた。 以上より、一年間の研究成果としては充分であり、本テーマの目標達成度は 120 % である。</p>
<p>主な成果 金属イオン部位と 電子密度の高い有機部位とが交互に配列する有機無機複合高分子の開発 高分子系非線型光学材料は、構造的な柔軟性ゆえに成型加工性に優れ、デバイス化のために必要不可欠な薄膜化が比較的容易であるため、長年、その分子設計、合成そして物性評価にいたる一連の研究が活発に行われてきた。しかしながら、一部の例外を除き一般的に高分子系材料は電子密度が低いため無機酸化物と比較してそれほど大きな非線型光学特性を持たないという欠点がある。構造的柔軟性を持つ有機部位と電子密度の高い金属部位とを持ち合わせた有機無機複合高分子はこのような問題点を解決する可能性を持ち合わせた材料であると考えられる。金属イオン部位と 電子密度の高い有機部位とが交互に配列する有機無機複合高分子を開発した。 フェムト秒光パルス照射による高い電気伝導性を示す共役高分子(ポリチオフェン)の生成 チオフェン(C₄H₄S)と呼ばれるモノマー分子の重合反応を試みた。液体状のチオフェンを光路長 1 mm の石英製セルに充填し、チタンサファイア再生増幅パルス光(中心波長 810 nm、パルス幅 50 fs、パルスエネルギー600 μJ、繰り返し周波数1 kHz)を集光して照射した。試料中でのピーク強度は1.5×10¹² W/cm²程度である。光照射前は無色透明の液体であったが、光照射後は黄色く着色した。また、溶液中には黒色の沈殿物が確認でき、この沈殿物はモノマー分子が重合することによって生じたポリチオフェンであることを確認した。 共役系環状炭化水素分子(ベンゼン、ピロール、フラン、チオフェン)にフェムト秒光パルスを照射すると光重合反応が開始し、共役高分子の合成されることを明らかにした。 他の芳香族環状化合物であるフラン、ピロール、ベンゼンにおいても同様の実験を実施したところ、高分子化反応が進行することを確認した。 ナノメートルスケールサイズの領域で光機能性の集積化された巨大分子の生成過程を解明するための実験結果が得られた。</p>

チオフェンにフェムト秒光パルスを照射することにより新たな吸収帯が生じていることが分かった。この新たな吸収帯は、2つ以上のチオフェン分子が光照射効果により結合したオリゴマー分子によるものと思われる。

チオフェンに400 nm～2μmまでの様々な波長のフェムト秒光パルスを照射した場合の、波長300 nmにおける吸光度の増加分の結果から、いずれの照射波長を用いた場合も光重合反応が生じることが明らかになった。また、照射波長に対して、吸光度の増加分はほとんど同じオーダーであったことから、重合効率の波長依存性は小さく、直接光電界強度が重合に寄与していることが示唆される。

重合反応自体に違いがあったのかをより明確に調べるため、重合物をさらに詳しく調べた。沈殿物を取り出し、乾燥させた後ゲル浸透クロマトグラム法により分子量を測定した。いずれの場合においても、おおよそ20量体程度の高分子成分が生成されたことが明らかになった。この結果から、重合反応生成物に違いは見られず、反応とその効率は照射波長に依存しないことが分かった。

照射波長は 800 nmのフェムト秒パルス励起光強度と、波長300 nmにおける吸光度変化量の関係を調べた。各測定における光照射時間は4分でおこなった。吸光度変化量は、照射強度に対して閾値を持ち、その後は線形に変化していくことが明らかになった。

以上のように、高密度光子を用いた非線型分光計測法を検討する過程で、チオフェン等の非線型光学特性を有する共役高分子が、低い光子エネルギーのフェムト秒パルスで重合し、反応生成物を形成するという新規な現象を見出した。さらに、このナノメートルスケールサイズの領域で光機能性の集積化された巨大分子の生成について詳しく実験し、新しい重要な知見を得ることができ、計画通りの成果を上げることができた。

研究を通じて、非線形光学材料の計測・評価の研究として、上記の研究成果を特許申請するなど当初の目標を満足する十分な研究成果を得ることができた。

特許件数：1 論文数：7 口頭発表件数：30

研究成果に関する評価

1 国内外における水準との対比

高密度光子を用いた非線型分光計測法を検討し、チオフェン等の非線型光学特性を有する共役高分子が、低い光子エネルギーのフェムト秒パルスで重合し、反応生成物を形成するという新規な現象を見出した。さらに、このナノメートルスケールサイズの領域で光機能性の集積化された巨大分子の生成について詳しく実験し、新しい重要な知見を得ることができた。このように、世界的にも高い水準の研究成果が得られた。

2 実用化に向けた波及効果

フェムト秒レーザーを用いた光重合反応により導電性のあるポリチオフェン細線を作製することができた。この原理を用いると、フェムト秒レーザー走査による3次元電子回路作製等へ応用することができるため、大きな波及効果が期待できる。

残された課題と対応方針について

特になし。

	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	0
設備費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
その他研究費 (消耗品費、材 料費等)	0	0	0	0	1,970	0	1,970	0	0	0	0	1,000	0	1,000	2,970	
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	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
小 計	0	0	0	0	1,970	0	1,970	0	0	0	0	1,000	0	1,000	2,970	

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： 高密度光子発生計測装置、オシロスコープ

地域負担による設備：