

## 環状チアジルバイラジカル化合物 NT の非線形光学特性

(名大院理<sup>1</sup>, 名大物質国際研<sup>2</sup>, 名大院工<sup>3</sup>)○鷹氏啓吾<sup>1</sup>, 水津理恵<sup>2</sup>, 阿波賀邦夫<sup>2</sup>, 岸田英夫<sup>3</sup>, 中村新男<sup>3</sup>

## 【序】

近年、半導体レーザーと光ファイバーの開発により光通信、光ディスク等が実用化され光エレクトロニクスは大きく発展した。次世代の光エレクトロニクス実現のためには、光の高速制御に必要となる大きな三次非線形光学応答を示す材料の開発が求められている。有機非線形光学材料は、非線形感受率が大きく、外場に対する応答速度が速いなどの利点を持つため、活発に研究が行われているが、その多くは閉殻電子化合物に限られ、ラジカル分子のような開殻電子化合物を用いた例はほとんどない。最近の理論計算[1]によると、バイラジカル化合物は大きな三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の値を持ちうることを報告されている。そこで本研究では、環状チアジルバイラジカル NT (= [Naphtho(2,1-*d*:6,5-*d'*)bis(1,2,3)dithiazole], 図1)に着目し、非線形光学特性について研究を行った。

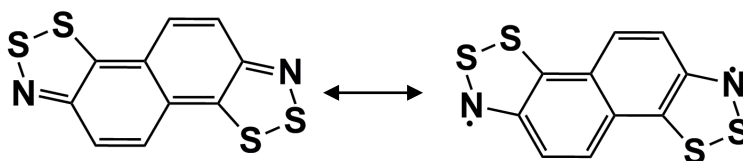


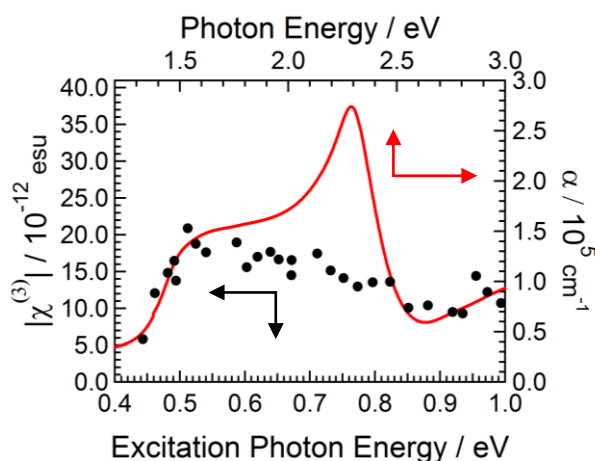
図1 NTの分子構造

## 【実験】

文献[2]に従って NT を合成した。真空蒸着法によって石英基板上に厚さ 100 nm の薄膜を作成した。得られた薄膜の非線形光学特性は、第三高調波発生 (THG) および電場変調吸収分光法により評価した。

## 【結果・考察】

図2に NT の紫外可視吸収スペクトル( $\alpha$ : 吸収係数)および THG 法によって求めた $\chi^{(3)}$ スペクトルを示す。吸収スペクトルの横軸(上)は $\chi^{(3)}$ の横軸(下)の三倍となっている。1.7 eV および 2.3 eV 付近にそれぞれ肩状の構造およびピークが観測された。NT 分子は Herringbone 構造(図3)をとっており、また励起子相互作用が強いため、Davydov 分裂が起こる。二つの構造は、それぞれ積層方向に垂直な遷移と平行な遷移に帰属される。次に、THG 法を用いて非線形光学特性の評

図2 NTの紫外可視吸収スペクトル(上軸、右軸)および $\chi^{(3)}$ (下軸、左軸)

価を行った。レーザー光(パルス幅 120 fs, 繰り返し周波数 1 kHz)を真空中でサンプルに照射し、発生した第三高調波強度を測定した。第三高調波強度の励起波長依存性より $|\chi^{(3)}|$ スペクトルを求めた(図2)。

吸収スペクトルで観測された二つの構造における $|\chi^{(3)}|$ は、 $15.4 \times 10^{-12}$  (1.69 eV)および  $7.98 \times 10^{-12}$  (2.29 eV) esuであった。1.69eVにおける性能指数 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ は  $1.01 \times 10^{-16}$  cm esu となり、これは今までに報告されている有機分子性薄膜の中でも大きな値である。また 1.69 eVよりも 2.29 eVにおける $|\chi^{(3)}|/\alpha$ 値が大きいことから、NT 分子間の相互作用は吸収係数よりも非線形感受率を、より効率的に増強していることがわかった。

1.7eV 付近のブロードな構造について詳しく調べるために、電場変調分光法による NT 薄膜の評価を行った。電極には楕円金電極(ギャップ  $2 \mu\text{m}$ )を用いた。偏光方向と垂直かつ薄膜面内に平行に電場(80kV/cm)を印加して透過率変化の波長依存性を測定した。得られたスペクトルを図4に示す。1.3~2.0 eV 付近に3つの正負の振動構造が観測された。このことから、吸収スペクトルにおける1.7eV 付近のブロードな構造は、いくつかの吸収のピークが集まってブロードになったものであると予想される。このことは NT の 4K における低温吸収測定において、対応するエネルギー位置に微細な構造が得られることによっても確認した。これらの吸収帯は一光子許容準位に NT 分子の骨格に由来する振動準位、または何らかの分子間相互作用に由来する準位が重畳したものであると考えられる。



図3 NTの結晶構造

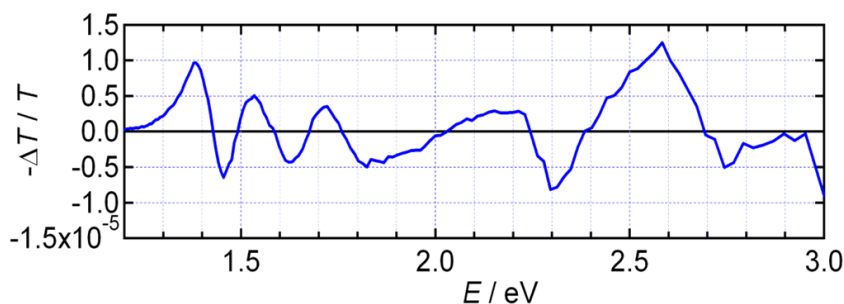


図4 電場変調吸収スペクトル

[1] M. Nakano, R. Kishi, T. Nitta, T. Kubo, K. Nakasuji, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 885 (2005).

[2] T. M. Barclay, I. J. Burgess, A. W. Cordes, R. T. Oakley and R. W. Reed, *Chem. Commun.*, 1939 (1998).