

《 解 説 》

粘土鉱物-有機化合物ハイブリッドの
非線形光学材料への応用

鈴木 康孝, 川俣 純

山口大学 大学院 医学系研究科

粘土鉱物のような、層構造をもつ無機高分子に包接された有機化合物は、包接空間によりもたらされる立体的な制約、無機層のもつ層電荷などの効果により、溶液中に存在する場合や、結晶中に存在する場合とは大きく異なる多彩な物性を示す。このような無機-有機ハイブリッドは、一般に光散乱体であることが、これらの材料を光学材料、とりわけ光散乱が無視できることが要求される非線形光学材料に応用する上での妨げとなってきた。我々は、光散乱が無視でき、かつ、非線形光学材料として利用可能な厚さを有する粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド膜の作製に成功した。本稿ではその方法をまず概説する。次に、この手法で得られた粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド膜は、粘土鉱物が有機化合物にもたらす特異的な包接環境場を反映して、優れた非線形光学特性を示すことを紹介する。

キーワード: 無機-有機ハイブリッド, 粘土, 非線形光学材料, 二光子吸収, 高調波発生

1. はじめに

粘土鉱物には多くの種類があるが、一般に含水ケイ酸塩を指し、大部分は層状構造をもった層状ケイ酸塩である。粘土層の表面は負電荷を帯びており、電荷のバランスを保つため Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} などの陽イオンを層間に持つ。特にスメクタイトと呼ばれる粘土鉱物においては、この陽イオンが他のカチオンと容易に交換する。スメクタイトを水に希薄に分散させると、層が単層にまで剥離する。単層剥離した粘土層は、nmオーダーの微粒子である。この状態でカチオン性の有機分子と混合すると、イオン交換反応により有機分子が粘土鉱物に吸着した「粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド」が生じる。同様の無機-有機ハイブリッドは、剥離剤（多くの場合テトラアルキルアンモニウム）により単層剥離した、層状

チタン酸¹⁾や層状マンガ酸²⁾などの金属酸化物においても生成する。層構造をもつ無機高分子に包接された有機化合物は、包接空間の立体的な制約、無機高分子のもつ層電荷などの効果により、溶液中に存在する場合や、結晶中に存在する場合とは大きく異なる多彩な物性を示す³⁾。このような無機-有機ハイブリッドを、光学材料に応用することを目指した例はまだ少ない。無機-有機ハイブリッドは、光学デバイスとして利用されるであろう固体の状態で一般に光散乱体であるため、光学材料としての利用に適さないと考えられているためである。しかし、近年、我が国を中心とするいくつかの研究チームが、可視光領域に吸収がなく、有機化合物の光学応答に直接的な影響を及ぼさない粘土鉱物をホストに用い、包接空間に特有の光学機能を示す粘土-有機化合物ハイブリッドを種々創製している。たとえば笹井らは、有機修飾した粘土層間に、蛍光性の有機色素が消光を受けずに高密度で吸着可能であることを報告している⁴⁾。また、高木らは、包接空間の立体的な制約を活用し、粘土鉱物の表面に吸着させる有機化合物の配列・配向、さらには有機化合物間の距離を

受理日: 2010年6月30日

〒753-8512 山口市吉田1677-1

山口大学大学院 医学系研究科

E-mail: j_kawa@yamaguchi-u.ac.jp

緻密に制御し、ユニークな電子移動系、エネルギー移動系が構築できることを示している^{5,6)}。さらに、粘土-有機化合物ハイブリッドLangmuir-Blodgett (LB)膜⁷⁻¹⁰⁾を鋳型に、光磁性体である鉄コバルトプルシアンブルーを集積すると、鉄コバルトプルシアンの構造が粘土表面の構造を反映して異方性を伴って形成されるため、バルクでは観測されない異方的光誘起磁化が発現するといった例も、山本らにより報告されている¹¹⁾。

光学材料として利用できる低散乱体の粘土-有機化合物ハイブリッド固体を得る方法として、古くは *Serratos*ら¹²⁾により、また、近年は高木ら¹³⁾により、粘土-有機化合物ハイブリッドの分散液をろ過する方法が活用されてきた。しかし、これまでのろ過を基盤とする方法で得られた粘土-有機化合物ハイブリッドには、光の波長以上の大きさで屈折率が不連続な部分が含まれ、光散乱が生じるのみならず、レーザー光のモードやパターンが変化してしまい、非線形光学材料として利用することが出来なかった。非線形光学材料としての粘土-有機化合物ハイブリッドは、ハイブリッド間の隙間が光の波長以下となる集合体得られる粘土LB法⁷⁻¹⁰⁾により種々作製され、有機分子が粘土層間の包接空間に存在することに起因した特異的な非線形光学機能が見いだされている^{10,14-16)}。しかし、粘土LB膜により、デバイスとして必要とされる厚さ(少なくとも μm オーダー)の粘土-有機化合物ハイブリッド膜を得ることは現実的ではない。我々は、非線形光学材料に必要な低散乱性と厚さを両立した粘土-有機化合物ハイブリッド膜を得るために、ろ過により得られる粘土-有機化合物ハイブリッド膜の作製条件を精密に最適化した。本稿では、どのような条件でハイブリッド膜を作製すれば、光散乱の無視できる膜が得られるか概説する。また、このようにして得られたハイブリッド膜中の有機分子は、粘土とのハイブリッド化によりもたらされる電子的性質への摂動や、特異的な集合様態に起因して、優れた非線形光学特性を示すことが明らかとなってきた。そのいくつかの例も紹介する。

2. ろ過による低光散乱粘土-有機化合物

ハイブリッドの作製^{17, 18)}

光の波長よりも小さい粒子からなるコロイド溶液



図1 ろ過を基盤とする粘土-有機化合物ハイブリッド膜の作製手順。① 混合, ② ろ過, ③ 剥離。

は、一見透明に見えるが、チンダル現象が生じること、動的光散乱(DLS)により粒子の大きさを見積もることが可能なことから伺い知れるように、光散乱体である。粒子間に光の波長よりも大きな隙間があると、非線形光学材料には望ましくないインコヒーレントな光散乱が生じてしまうのである。一方、隙間のサイズが光の波長より十分に小さくなるように粒子を密に詰めれば、非線形光学材料にふさわしい、光散乱が無視できる材料が得られる。たとえば、サイズが $\sim 100\text{ nm}$ の有機化合物のナノ結晶を、粒子間の隙間が光の波長よりも小さくなるように密に詰めることにより、散乱が無視できる有機材料が得られている¹⁹⁾。

我々は、粘土鉱物をまず単層にまで剥離させ、イオン交換反応により有機化合物を吸着させたあと、隙間のサイズが光の波長より十分に小さくなるように再積層すれば、粘土-有機化合物ハイブリッドを構成要素とする低散乱の自己組織体が得られると考えた。図1に示すように、ろ過を基盤とする方法では、粘土の水分散液にカチオン性の有機化合物の溶液を混合することで得た粘土-有機化合物ハイブリッドを、メンブランフィルターでろ過し、フィルター上に残った粘土-有機化合物ハイブリッド膜を得るという手順で試料を得る。我々はこの過程のうち、(1)粘土の水分散液として、粘土が単層剥離したものをを用いること、(2)有機化合物の混合に起因した極性の変化により、分散液中に生じるハイブリッドの凝集体²⁰⁾のサイズを制御すること、に着目した。本稿では、高効率二光子吸収材料として知られる1,4-bis-(2,5-dimethoxy-4-{2-[4-(*N*-methyl)pyridinium]-ethenyl}phenyl)butadiyne triflate (MPPBT, 図2)と粘土とのハイブリッドを例に、光散乱が無視でき

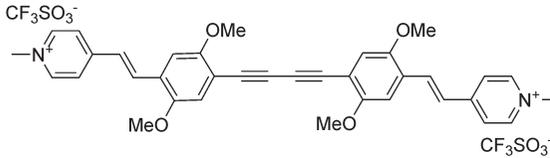


図2 MPPBTの構造式.

るハイブリッド膜の作製手順について紹介する。

2.1 粘土鉱物の選択

粘土粒子のサイズは、粒子を密に詰めた際に生じる隙間の大きさを決める主要な因子となる。隙間の大きさを光の波長よりも小さくするという観点のみから考えれば、粘土粒子のサイズは小さければ小さいほど良い。しかし、メンブランフィルターの孔径よりも粘土粒子のサイズが小さくなると、フィルターでハイブリッドの粒子を集めることができなくなる。広く市販されているメンブランフィルターの中で、孔径が最も小さいのは100 nmのものである。したがって、粒径が150 nm程度の粘土が利用できればよいが、そのような粘土は一般には入手できない。そこで我々は、平均粒径が30 nmで、かつ粒径分布が狭いことが知られている日本粘土学会参考試料のスメクトンSAを粘土として採用し、スメクトンSAに有機分子をハイブリッドさせた後に、ハイブリッドを150 nm程度の大きさになるように凝集させるという方法を採用した。

2.2 粘土分散液の濃度

様々な濃度のスメクトンSAの水分散液から作製したスピコート膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行うことで、どの程度の濃度にするか調査した。その結果、粘土濃度を 0.1 g L^{-1} よりも高くすると単層剥離していない粘土が見いだされた。したがって、スメクトンSAを用いる場合の粘土濃度の上限は、 0.1 g L^{-1} とした。

2.3 凝集体のサイズ制御

単層剥離した粘土の水分散液に、有機溶媒を加え溶媒の極性を低下させる、あるいは粘土表面に有機分子を多量に吸着させ、ハイブリッド表面の疎水性

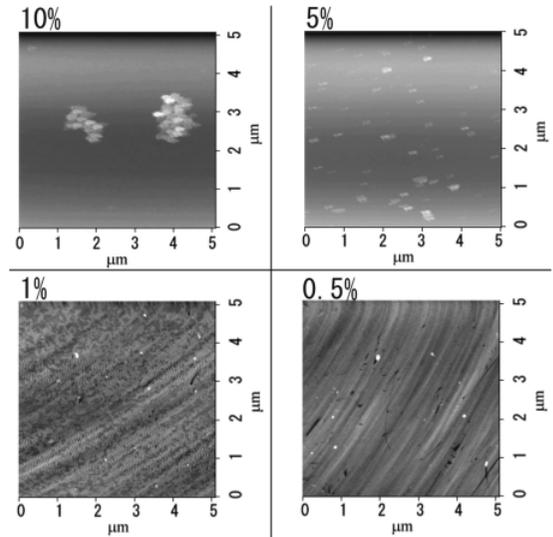


図3 粘土濃度 0.1 g L^{-1} のスメクトンSAの水分散液に、MPPBTのDMSO溶液を加えた際に生じた凝集体のAFM像。DMSOの添加量(容量比)は、それぞれ10%、5%、1%、0.5%。MPPBT溶液の添加量を変えてもCEC比が20%となるよう、溶液の濃度は変化させている。10%、5%はマイカ基板上に、1%、0.5%はガラス基板上にスピコートして観察。

を高くすると、ハイブリッドは凝集しやすくなる²⁰⁾。したがって、有機溶媒の混合により分散液の極性を変化させる、または粘土表面への有機分子の吸着量を変化させると、分散液中のハイブリッドの凝集の度合い、すなわち凝集体の大きさが制御できる。

MPPBTは、水への溶解度は低いですが、ジメチルスルホキシド (DMSO) に高濃度で溶解させることができる。そこで、スメクトンSAの水分散液に添加するMPPBT溶液の溶媒としてはDMSOを選び、その添加量を最適化することで生じる凝集体のサイズを制御した。スメクトンSAの水懸濁液に、MPPBTのDMSO溶液を添加することで生じた凝集体のAFM像を図3に示す。DMSOの添加量を容量比で10、5、1、0.5%と減少させるにつれて、生じた懸濁液の凝集体のサイズは、1 μm 、200 nm、150 nm、100 nmと減少している。この結果から、この作製条件では、DMSOの添加量を1%とするのが望ましいことがわかる。もちろん、粘土表面の単位面積あたりに吸着した有機化合物の量が変化しても、凝集の度合いは変化する。粘土の陽イオン交換容量 (CEC)

に対するMPPBTの交換比率(CEC比)が高いときは、DMSOの添加量を少なくしなければならない。一方でCEC比を高くするためには、添加するMPPBTの分子数は多くしなければならない。そのような調整は、MPPBTのDMSO溶液の濃度を大きく変化させることで行った。手間はかかるが、それぞれの条件毎にAFMによる凝集体サイズの最適化をすることが、結局のところ質の良い膜を得るための早道である。

2.4 メンブランフィルターの材質

メンブランフィルターとしては、化学的安定性に優れるテフロン(PTFE)製のものがこれまで広く選ばれてきた。しかし、親水処理したPTFE製のメンブランフィルターは、柔らかすぎてもろ過ぎ後にハイブリッド膜から剥離させることが難しい。一方、混合セルロースエステル製のメンブランフィルターは、剛性が高く、ろ過後にハイブリッド膜とフィルターとを比較的容易に分離できる。

2.5 膜厚の制御

この方法では、ろ過量を変えるだけで簡単に膜厚を制御することができる。我々は、100 nmから5 μm の範囲の厚さの膜の作製に成功している。1 μm 以上の厚さがあれば、自立膜として取り扱うことが可能であった。

3. 二光子吸収材料

三次の非線形光学効果の一つである二光子吸収は、物質が基底状態と励起状態のエネルギー差の半分のエネルギーをもつ二つの光子を同時に吸収して励起状態に遷移する現象である。このときの光吸収レートは、入射光強度の二乗に依存する。したがって、レンズで集光したレーザー光を物質に照射すると、図4に示したように光強度の高い焦点付近でのみ二光子吸収が生じる状況を創り出すことが可能である。この特徴は、蛍光顕微鏡の三次元高分解能化、光治療、超高密度三次元記録、精密ナノ加工、光スイッチ、光通信、光学的センサープロテクション、アップコンバージョンレーズングなど、医学から生物学、物理工学に及ぶ様々な分野への応用が可能である²¹⁾。

二光子吸収はすべての物質に生じる現象であるが、多くの物質の二光子吸収断面積(二光子吸収の効率

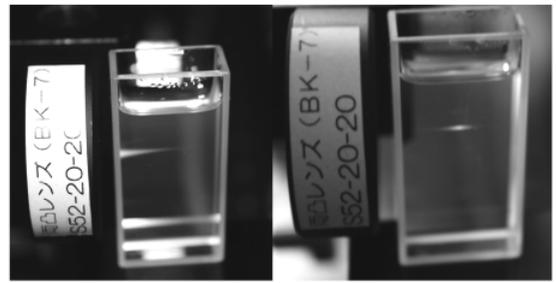


図4 フルオレン誘導体のエタノール溶液(濃度 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)に、レーザー光を左側からレンズで集光して照射した際に生じた蛍光の様子。波長420 nmのレーザーを照射した際(左)は一光子吸収が生じ、レーザー光が試料の内部に進行するにつれて減衰する。そのため蛍光は入射面から焦点にかけての範囲で発生している。波長840 nmのレーザーを照射した際(右)は、光強度の高い焦点付近では二光子吸収が生じ蛍光が観察されているにもかかわらず、入射面近傍では光強度が低いいため二光子吸収が生じず、蛍光が観察されない。

を示す量)は極めて小さく、尖塔値出力の大きなフェムト秒パルスレーザーを光源として用いた場合にのみ二光子吸収が観測される。二光子吸収の応用の中でも、三次元記録は、デジタルコンテンツが大容量化し、デジタルアーカイブが急増する中、Blu-Rayに代わる次世代大容量データストレージの最有力候補と考えられ、活発な研究がなされている。すでに記録層を100層積み重ねたディスクを用いたテラバイト光記録装置が試作されているが、試作機にもフェムト秒パルスレーザーが光源に用いられている。光記録メディアとして用いられる固相膜の状態でも、汎用的な装置への組み込みが可能な半導体レーザーを光源に用いた場合にも二光子吸収が生じる、二光子吸収効率の高い材料が創製されれば、二光子吸収を利用した三次元記録が実用化されるだろう。

スメクトンSAとMPPBTのハイブリッド膜中では、MPPBT一分子あたりの二光子吸収断面積がDMSO溶液中に比べ大きく増加することが、鎌田らによって報告されている²²⁾。このハイブリッド膜が固相膜であることもあり、粘土-有機化合物ハイブリッドは三次元記録のための二光子吸収材料として大きく期待されている。鎌田らの研究で用いられた粘土-有機化合物ハイブリッドはキャスト膜で、光散乱が

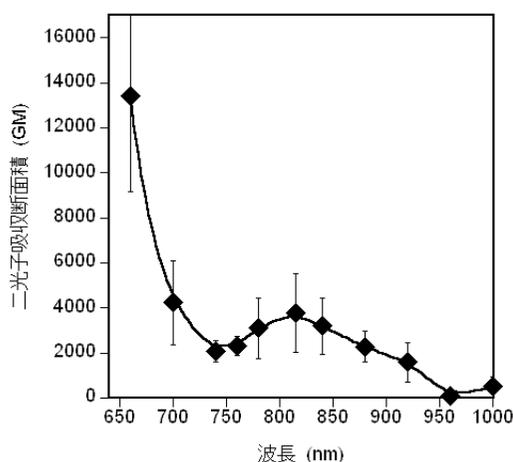


図5 CEC比 10% になるように作製したスメクトンSA-MPPBTハイブリッド膜の二光子吸収スペクトル。

大きかったため、分光学的な調査を詳細に行うことができなかった。そのため、粘土とのハイブリッド化により、MPPBTの二光子吸収断面積が増加した理由は明らかとなっていない。この理由が明確となり、有機色素を粘土と複合化することにより意図的に二光子吸収断面積を向上させることが出来るようになれば、新しい高効率二光子吸収材料の設計指針がもたらされることになる。そこで我々は、これまで述べた手法によりスメクトンSAとMPPBTとのハイブリッドを作製し、その分光学的性質を精査することで、粘土との複合化によりMPPBTの二光子吸収断面積が増加した理由の解明を進めた²³⁾。

前節の手法により作製したスメクトンSA-MPPBTハイブリッドにおいて、MPPBTが低密度に粘土層間に吸着した際、その一分子あたりの二光子吸収の効率は、DMSO中に比べ最大で10倍程度まで増加することがわかった¹⁴⁾。この効果は、(1) MPPBTが粘土層間で配向し、 π 平面を入射光の電場の方向と平行にすることが可能となり、効率よく励起ができるようになったこと、(2) 分子変形が生じやすいMPPBTが、粘土層間に平面性良く、かつ、分子変形が抑制された状態で吸着されているため遷移双極子モーメントが増加したこと、などを原因とすることが明らかとなった。この結果は、その色素が潜在的に有する二光子吸収特性を、粘土鉱物とハイブリッド化することで最大限引き出すことが可能になる

ことを示している。

図5には、CEC比10%のスメクトンSA-MPPBTハイブリッド膜の、二光子吸収スペクトルを示す。最大値は660 nmで13000 GM ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s molecule}^{-1} \text{ photon}^{-1}$)であった。DVD-Rの記録には、波長660 nmの光源が用いられている。また、二光子吸収断面積が10000 GM以上ある化合物は、半導体レーザーで励起することが可能であるとされている。スメクトンSA-MPPBTハイブリッド膜は、DVD-Rの記録に用いられている波長で、10000 GM以上の二光子吸収断面積を示す。このことはDVD-Rの装置の延長技術で、二光子吸収を用いた三次元光記録が可能な材料がもたらされたことを示している。経済産業省の技術戦略マップ2007では、この波長でこのように大きな二光子吸収断面積を示す材料は、2015年頃によく開発が可能だとされていた。このような技術が、粘土-有機化合物ハイブリッドに特徴的な包接空間を利用することにより、現時点ですでに実現できている。

4. 波長変換材料

一般に、粘土層間に閉じ込められた有機化合物は、マクロスコピックにみると対称中心を持つ配列をとるため、粘土-有機化合物ハイブリッド材料は二次の光学的非線形性、すなわち波長変換能を有さない。しかし、キラルな有機化合物を粘土層間に包接すると、優れた波長変換能を有する粘土-有機化合物ハイブリッド材料が得られることを明らかにした²⁴⁾。

図6には、スメクトンSAと Λ -tris (1,10-phenanthroline)ruthenium (II) dichlorideとのハイブリッド膜から発生した第二高調波(SH)光のレーザー光の入射角度依存性を示している。様々な偏光配置での測定から、 $\chi^{(2)}_{xyz}$ を起源とするSH光が主に発生していることがわかる。LB膜のような自己組織化した膜状の試料においては、 $\chi^{(2)}_{xyz}$ 成分は不活性となるが、キラルな分子の集合体からは $\chi^{(2)}_{xyz}$ を起源とするSH光が発生する。したがって、得られたハイブリッド中で、ルテニウム錯体がキラルな分子に特徴的な集合状態を取っていることが示唆される。SH光強度の膜厚依存性を調べたところ、厚さ4 μm 程度までは増加し、それよりも厚くなると減少に転じた。これは、膜ではなく結晶の波長変換材料に典型的な厚さ依存性である。このことは、得られたハ

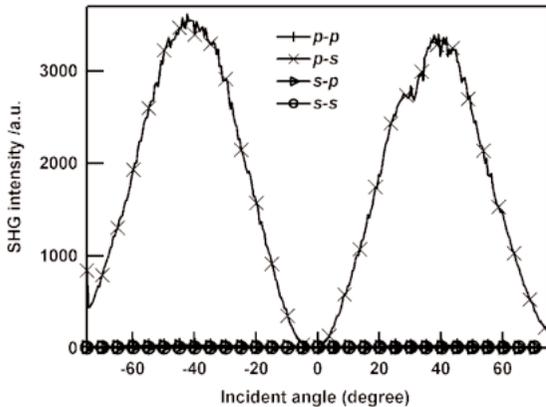


図6 スメクトンSA-キラルなルテニウム錯体ハイブリッド膜 (CEC比60%, 厚さ500 nm) からの光第二高調波の入射角度依存性. 垂直入射を 0° ととり, インセット中左側は入射光の, 右側は高調波の偏光配置を表している.

イブリッドが, 非線形光学材料として考えた場合, もはや膜材料ではなく, バルク (結晶) 材料としてデバイス設計が可能な厚さに達していることを示している。このような特徴を有する波長変換材料が, 紹介した手法で構築できている。

従来の単結晶材料に比べ取り扱いが容易で汎用性の高い, 分極反転構造を有する波長変換材料は, 厚さサブ~数 μm のSH 活性な材料の薄片を何枚も重ね合わせるにより構築される。本手法により得られるハイブリッド膜の厚さは, 分極反転構造の要素を作るのにもちょうど適しており, 有機系の材料の高い波長変換効率を活用した, 高効率分極反転SH デバイス構築など, さらなる発展が期待される。

5. おわりに

本稿では, 光散乱が無視でき, かつ, 非線形光学デバイスとして利用できる厚さを有する粘土-有機化合物ハイブリッド膜の作製方法について概説した。この方法により得られたハイブリッド膜は, 粘土鉱物がもたらす二次元的な包接環境場の効果により, 優れた非線形光学特性を示した。粘土鉱物に代表される, 二次元的な材料によりもたらされる包接環境場と同様の, あるいはより特徴的な包接環境場の効果は, ナノ細孔が規則的に配列した多孔性材料によってももたらされることが期待できる。光機能性有

機化合物を包接したそのような多孔性材料を構成要素とした, 光散乱の無視できる集合体を構築すれば, 従来の材料ではなし得ない優れた特性を示す光学材料を創製することが可能となろう。

6. 謝辞

本稿で紹介した研究は, 日本学術振興会科学研究費補助金, 特別研究員奨励費 (課題番号22-10343), および, 基盤研究 (B) (課題番号20360035) の支援の下に行った。また研究を遂行する過程で, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」のメンバー各位, 特に, 東京大学名誉教授の山岸皓彦領域顧問, 首都大学東京の高木慎介准教授には数々の貴重なご助言をいただいた。また, 産業技術総合研究所の鎌田賢司博士, 太田浩二博士にはMPPBTをご提供いただいたほか, 二光子吸収断面積の測定で数々の貴重なご意見をいただいた。さらに, 紹介した成果は, 山口大学大学院医学系研究科博士前期課程の松永怜也氏, 天満悠太氏, 山口大学理学部の西岡幸泰氏の努力により導くことが出来た。諸氏にこの場を借りてお礼申し上げます。

文 献

- 1) K. Akatsuka, Y. Ebina, M. Muramatsu, T. Sato, H. Hester, D. Kumaresan, R. H. Schmehl, T. Sasaki and M. Haga, *Langmuir*, **23**, 6730 (2007).
- 2) K. Kai, Y. Yoshida, H. Kageyama, G. Saito, T. Ishigaki, Y. Furukawa and J. Kawamata, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15938 (2008).
- 3) T. Yui and K. Takagi, "Layered Hybrid Compounds and Their Photochemical Properties" in "*Bottom-up Nanofabrication*" ed by K. Ariga and H. S. Nalwa, p35, American Scientific Publishers (2009).
- 4) R. Sasai, T. Itoh, W. Ohmori, H. Itoh and M. Kusunoki, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 415 (2009).
- 5) 高木慎介, 光化学, **40**, 105 (2009).
- 6) S. Takagi, M. Eguchi and H. Inoue, *Langmuir*, **22**, 1406 (2006).
- 7) K. Inukai, Y. Hotta, M. Taniguchi, S. Tomura and A. Yamagishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **959** (1994).
- 8) 内田淑文, 遠藤 忠, 滝沢博胤, 島田昌彦, 粉体および粉末冶金, **41**, 1185 (1994).
- 9) N. A. Kotov, F. C. Meldrum, J. H. Fendler, E. Tombacz and I. Dekany, *Langmuir*, **10**, 3797 (1994).
- 10) J. Kawamata, Y. Ogata, M. Taniguchi, A. Yamagishi

- and K. Inoue, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **343**, 53 (2000).
- 11) T. Yamamoto, Y. Umemura, O. Sato and Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16065 (2005).
- 12) J. M. Serratos and W. F. Bradley, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1164 (1958).
- 13) S. Takagi, M. Eguchi, D.A. Tryk and H. Inoue, *J. Photochem. Photobiol. C*, **7**, 104 (2006).
- 14) 鈴木康孝, 川俣純, *材料の科学と工学*, **46**, 106 (2009).
- 15) Y. Umemura, A. Yamagishi, R. Schoonheydt, A. Persoons and F. D. Schryver, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 992 (2002).
- 16) Y. Ogata, J. Kawamata and A. Yamagishi, *Clay. Clay Mineral.*, **51**, 182 (2003).
- 17) J. Kawamata, R. Seike, T. Higashi, Y. Ogata, S. Tani and A. Yamagishi, *Coll. Surf. A*, **284-285**, 135 (2006).
- 18) J. Kawamata, Y. Suzuki and Y. Tenma, *Phil. Mag.*, **90**, 2519 (2010).
- 19) S. Hirakawa, S. Hasegawa, Y. Inada, Y. Tanaka and J. Kawamata, *Jpn. J. Appl. Phys. Part II*, **46**, L1203 (2007).
- 20) F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly (Ed.): *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam (2006).
- 21) 例えば, 鎌田賢司: *応用物理*, **76**, 517 (2007) など
- 22) K. Kamada, Y. Tanamura, K. Ueno, K. Ohta and H. Misawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11193 (2007).
- 23) Y. Suzuki, S. Hirakawa, Y. Sakamoto, J. Kawamata, K. Kamada and K. Ohta, *Clay. Clay Mineral.*, **56**, 487 (2008).
- 24) Y. Suzuki, R. Matsunaga, H. Sato, T. Kogure, A. Yamagishi and J. Kawamata, *Chem. Commun.*, **45**, 6964 (2009).

Application of Clay-Organic Hybrids to Nonlinear Optical Materials

Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata

Graduate School of Medicine, Yamaguchi University

Organic compounds surrounded by layered inorganic polymers such as clay minerals exhibit specific properties significantly different from those in solution states and/or in crystalline states. This is due to steric limitation of the surrounded space and/or layer charge of the layered polymers. Although such inorganic-organic hybrid materials are expected to exhibit specific optical properties, such materials are typically light-scattering media. Difficulties in fabricating a low light-scattering hybrid material with a sufficient thickness have hindered the use of such materials for optical materials, especially for nonlinear optical (NLO) materials which require considerably low light-scattering. Hybrid films fabricated through a simple protocol, which involves mixing an aqueous dispersion of an exfoliated clay mineral with a dye solution, followed by filtration, are known to show relatively low light-scattering properties. We have optimized fabrication conditions of the protocol. The obtained films were not only suitable as NLO devices in both size and thickness but also possessed very low light-scattering properties. In the present paper, the key points of the novel protocol are introduced. Salient NLO properties characteristic to the hybrid materials have been found from the novel films. Two-photon absorption and optical second harmonic generation properties of the films are exemplified.

Keywords: Inorganic-organic hybrid materials, Clay minerals, Nonlinear optical materials, Two-photon absorption, Harmonic generation