

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550121

研究課題名（和文）光捕集型 dendrimer を用いたレーザー発振素子の開発

研究課題名（英文）Development of photosensitized dendrimers for laser medium

研究代表者

川井 秀記 (KAWAI HIDEKI)

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号：80324341

研究成果の概要（和文）：光増感型 dendrimer の高効率の発光中心励起及び濃度消光の抑制といった特徴に着目し、分子構造がもたらす増幅自然放出光などの発光特性について検討を行った。Dendrimer を分散したポリスチレン薄膜に、ナノ秒 Nd:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)で励起し、基板端面からの励起光強度依存性などを検討した結果、内殻にアントラセンを有しないものでは、しきい値が 0.06 mJ 程度に対して、アントラセンを内殻に有するものは、0.02 mJ 程度までに閾値が小さくなり、さらに発光強度の増加の割合も高くなった。

研究成果の概要（英文）：Polymer laser devices attracted considerable attention for the next generation optical fibers. In this works, we focused attention on photosensitized dendrimers as a novel polymer laser medium and measured amplified spontaneous emission (ASE). The polystyrene thin films containing those dendrimers were excited by the third harmonic of pulsed Nd:YAG laser (355 nm). The emission intensities of dendrimers increased with an increase of the excitation energy. The threshold level of dendrimer having inner shell anthracene was much smaller than those of the dendrimers without inner shell anthracene chromophores. These results suggested that amplified spontaneous emission is affected by the geometry of photosensitized dendrimers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究代表者の専門分野：光物理化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：高分子構造・物性、光物性、光合成モデル、Dendrimer、発光

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究の学術的背景

現在、ポリマーファイバー及び高分子導波路による光通信、光配線の普及のために、相性のよい有機固体レーザー素子が望まれている。この有機固体レーザーの実用化には、未だ多くの困難な課題が残されており、中でも高い発光効率を有するクロモフォア(発光

中心)の創成と、その高効率のクロモフォア励起が重要である。

本研究申請者らは、これまでにアントラセン、ペリレンから構成される dendrimer において、Dendron 部からコア部への効率の良いエネルギー移動を達成している (Chem. Commun. 2006, 3084-3086)。この「光捕集型 dendrimer」は、植物の光合成モデルに

起因しており、「反応中心」を「発光中心」に置き換える系により、これまでにない高効率のクロモフォア（発光中心）励起を行うことが可能である。そこで、この「光捕集型 dendroliマー」をレーザー発振媒体に用いることで、低しきい値化が達せられると考えられ、本研究課題の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究は、「光捕集型 dendroliマー」の光機能材料への応用を目標とし、新規 dendroliマーを合成し、その光捕集機能を分光学的な特性から評価を行い、さらに光励起による有機固体レーザー素子への展開を目指すものである。

これまでに「光捕集型 dendroliマー」の開発で得られた知見をもとに、当該申請研究では、以下に挙げる二つの新たな検討課題を中心として、詳細かつ具体的な内容で研究をより一層推進させる。

(1) 新規光捕集型 dendroliマーの合成とエネルギー移動効率の解明を行う

光機能クロモフォアを多世代に有する種々の「光捕集型 dendroliマー」を合成し、分光学的な見地から光物性評価を行う。これにより、クロモフォアの種類、距離だけでなく dendroliマーの骨格が、分子内エネルギー移動効率に及ぼす影響について明らかにする。その結果、高効率の発光中心励起に重要な指針を見出すことができる。

(2) 高分子薄膜中での光捕集型 dendroliマーの光増幅自然放出光評価

合成した dendroliマーを高分子薄膜中に分散し、レーザー発振について評価を行う。 dendroliマーの発光中心と高分子薄膜の構造を詳細に検討し、光増幅自然放出光の評価を行い、レーザー発振特性の新たな知見を得る。

3. 研究の方法

(1) 新規光捕集型 dendroliマーの合成とエネルギー移動評価

これまでの研究で得られている dendroliマーの合成法を展開していき、光捕集クロモフォア（ドナー）ユニットとエネルギーアクセプターユニットを予め数種類合成を行い、様々な組み合わせによる「光捕集型 dendroliマー」の合成を行う。アントラセンとペリレンから構成される dendroliマーは、同じ第2世代 dendroliマーであっても、用いるユニットを変えることにより、分岐構造が異なった dendroliマーを合成することが可能である。 dendroliマーにおける dendron間及び dendronからコアへの分子内エネルギー移動について、定常的な吸収及び蛍光スペクトル

の測定を行う。また現有のピコ秒レーザー及びストリークカメラシステムを用いて蛍光寿命測定を行い、 dendroliマー骨格がエネルギー移動効率などに及ぼす影響について詳細な検討を行う。

(2) dendroliマー含有導波路薄膜での誘導放出の評価

合成した「光捕集型 dendroliマー」の高分子薄膜中での誘導放出の評価を行う。ポリスチレンなどの高屈折率高分子に光増感型 dendroliマーを分散した薄膜を作製し、購入予定の色素レーザーユニットと組み合わせた Nd:YAG レーザーシステムで光励起を行う。このときの発光について、励起光強度に対するスペクトルの先鋭化など、レーザー発振の前段階である増幅自然放出光 (ASE : Amplified Spontaneous Emission) の評価を行う。また、 dendroliマー骨格による ASE のしきい値や増幅率への影響などを検討する。

4. 研究成果

(1) 多世代光捕集型 dendroliマーの合成と光物性評価

光捕集 dendroliマーは、アントラセンユニットとペリレンユニットを予め数種類合成を行い、それぞれのユニットのエーテル化反応により合成を行った。クロロホルム溶液中において種々の dendroliマーの吸収スペクトルの測定を行い、 dendroliマーコア部であるペリレンの吸収で規格化を行ったところ、アントラセンの吸光度が、そのクロモフォアユニット数に対して比例関係であった。これは、基底状態において dendroliマー分子内のアントラセンクロモフォア部が、電子的相互作用が生じていないことが示された。

(2) 光捕集型 dendroliマーのエネルギー移動評価

アントラセンの吸収帯である 382 nm で励起を行い、蛍光スペクトルを測定したところ、アントラセンの蛍光はほとんど消光され、500 nm 付近にペリレンからの蛍光が観測された。また、観測されたペリレンの極大発光である 500 nm を観測波長として、励起スペクトルの測定を行ったところ、すべての dendroliマー分子においてアントラセンの吸収に相当したスペクトルが観測された。これらの結果は、 dendroliマー分子内において、アントラセンからペリレンへの効率のよいエネルギー移動が生じていることを示している。一連の dendroliマー分子におけるエネルギー移動効率について検討を行ったところ、いずれも比較的高いエネルギー移動効率を生じていることがわかった。しかしながら、 dendroliマー分子の内殻に存在するアントラセンクロモフォアの数において、4 個のもの

と8個のものでは、異なったエネルギー移動効率を生じることが示唆された。また、外殻に有するアントラセン数は、エネルギー移動効率には、ほとんど影響がないことがわかった。

(3) デンドリマー含有導波路薄膜での光増幅自然放出光の評価

増幅自然放出光 (ASE : Amplified Spontaneous Emission) の評価は、デンドリマー分子を分散したポリスチレン薄膜を、スピコート法によりガラス基板上に作製し、ナノ秒 Nd:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) でポリマー薄膜を励起して、基板端面からの発光を CCD カメラで検出をして行った。ペリレンとアントラセンをモル比 1 : 8 の割合で分散した薄膜では、クロロホルム溶液中で生じないエネルギー移動が生じ、ペリレンからの発光が観測された。しかしながら、励起光強度を増加しても、発光強度は励起光に対して、ほぼ比例的に増加するのみであった。

それに対して、光捕集クロモフォアであるアントラセンを内殻に有するものにおいては、励起光強度を増加していくと、60 μ J において閾値が観測された。また、アントラセンを内殻に有するは、20 μ J 程度までに閾値が小さくなり、さらに発光強度の増加の割合も高くなった。これらの結果は、これまでに報告しているエネルギー移動とスペクトルの先鋭化に対応しており、デンドリマー分子構造が ASE に大きく影響を及ぼしていることを示している。

以上、本研究により、光捕集クロモフォアであるアントラセンとエネルギーアクセプターであるペリレンから構成されるデンドリマーにおいて、そのエネルギー移動効率が、デンドリマー骨格に依存することが示唆された。また、薄膜化において光励起による検討を行ったところ、エネルギー移動効率が高いほど、増幅自然放出光 (ASE) による発光スペクトルの先鋭化が観測された。このような本研究に用いた光捕集デンドリマーが、新たなコンセプトに基づいた発光材料への可能性が示された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

(1) H. Kawai, C. Zhao, S. Tsuruoka, T. Yoshida, Y. Hasegawa, T. Kawai, "Emission properties of Sm(III) complexes having remarkably deep-red emission band" *Journal of Alloys and Compounds*, 488, 612-614 (2009) 査読有

(2) Y. Hasegawa, K. Nakamura, H. Kawai, N.

Yasuda, Y. Tsukahara, Y. Wada, "Absorption cross-section control of Eu(III) complexes for increase of amplified spontaneous emission excited by third harmonic of nanosecond Nd:YAG laser" *Journal of Alloys and Compounds*, 488, 578-581 (2009) 査読有

(3) M. Takahashi, H. Morimoto, K. Miyake, H. Kawai, Y. Sei, K. Yamaguchi, T. Sengoku, H. Yoda "Mechanistic investigation of energy transfer in perylene-cored anthracene dendrimers" *New Journal of Chemistry*, 32, (3) 547-553 (2008) 査読有

(4) Y. Hasegawa, S. Tsuruoka, T. Yoshida, H. Kawai, T. Kawai, "Enhanced deep-red luminescence of tris(hexafluoroacetylacetonato) Sm(III) complex with phenanthroline in solution by control of ligand coordination" *Journal of Physical Chemistry, A*, 112, 803-807 (2008) 査読有

(5) Y. Hasegawa, S. Tsuruoka, T. Yoshida, H. Kawai, T. Kawai, "Emission properties of Sm(III) complex having ten-coordination structure", *Thin Solid Films*, 516, 2704-2707 (2008) 査読有

(6) K. Nakamura, Y. Hasegawa, H. Kawai, N. Yasuda, Y. Tsukahara, Y. Wada, "Improvement of lasing properties of europium (III) complexes by increase of emission quantum yield", *Thin Solid Films*, 516, 2376-2381 (2008) 査読有

[学会発表] (計 19 件)

(1) 柴田容, 川井秀記: 「ヘキサフルオロアセチルアセトナートを配位させた Eu 錯体の配位構造と増幅自然放出光との相関」日本化学会春季年会, 横浜 (2011. 3. 26)

(2) H. Kawai, T. Sengoku, M. Takahashi, H. Yoda; "Structure control of photosensitized dendrimers for light emitting application", *Pacificchem2010, Hawaii* (2010. 12. 17)

(3) H. Kawai, Y. Shibata "Structure Control of Lanthanoid Complexes for Light Emitting Materials" *Takayanagi Kenjiro Memorial Symposium, Hamamatsu* (2010. 11. 18)

(4) 柴田容, 川井秀記: 「ヘキサフルオロアセチルアセトナートを配位させた希土類錯体の配位子による発光特性評価」中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 豊橋 (2010. 11. 7)

(5) 柴田容, 川井秀記: 「希土類錯体を分散した高分子薄膜の発光特性評価」応用物理学会東海支部基礎セミナー, 浜松 (2010. 10. 20)

(6) 川井秀記, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実: 「発光中心をコアに有する光増感型デンドリマーの発光特性」高分子討論会, 札幌 (2010. 9. 16)

(7) 柴田容, 川井秀記: 「希土類錯体を分散した高分子薄膜の増幅自然放出光評価」光化学討論会, 千葉 (2010. 9. 8)

(8) H. Kawai, Y. Shibata: "Amplified spontaneous

emission of polymer thin films containing lanthanoid complexes" KJF2010, Kitakyushu (2010, 8, 24)

(9) H. Kawai, T. Sengoku, M. Takahashi, H. Yoda; "Highly Ordered Structures of Photosensitized Dendrimers for Laser Medium", ICSM2010, Kyoto (2010. 7. 8)

(10) 川井秀記, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実: 「光増感型デンドリマーの構造制御と発光特性評価」光化学討論会, 桐生 (2009. 9. 18)

(11) H. Kawai, T. Nakagawa, S. Kishimoto, Y. Hasegawa, T. Kawai; "Emission properties of Yb(III) complexes containing phosphine oxide derivatives", The Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5), Miyazaki (2009. 3. 17)

(12) H. Kawai, T. Sengoku, M. Takahashi, H. Yoda; "Highly Ordered Structure of Photosensitized Dendrimers for Light Emitting Application", 18th Iketani Conference, International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers, Awaji (2008. 10. 21)

(13) 川井秀記, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実: 「光増光型デンドリマーの構造制御と発光特性評価」高分子討論会, 大阪 (2008. 9. 24)

(14) 高橋雅樹, 川井秀記, 仙石哲也, 依田秀実: 「ローダミン色素を担持した光捕集デンドリマーの開発」高分子討論会, 大阪 (2008. 9. 24)

(15) 高橋雅樹, 川井秀記, 仙石哲也, 依田秀実: 「ローダミン色素をコアに配した光捕集デンドリマー分子システムの合成とスペクトル特性」光化学討論会, 堺 (2008. 9. 13)

(16) 川井秀記, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実: 「光増光型デンドリマーの構造制御と光物性評価」光化学討論会, 堺 (2008. 9. 12)

(17) H. Kawai, C. Zhao, S. Tsuruoka, T. Yoshida, Y. Hasegawa, T. Kawai, "Emission properties of Sm(III) complexes having remarkably deep-red emission band" 25th Rare Earth Research Conference, Alabama, USA (2008. 6. 24)

(18) Y. Hasegawa, K. Nakamura, H. Kawai, N. Yasuda, Y. Tsukahara, Y. Wada, "Enhancement of amplified spontaneous emission of Eu(III) complexes by increase of absorption cross section" 25th Rare Earth Research Conference, Alabama, USA (2008. 6. 24)

(19) 川井秀記, 仙石哲也, 高橋雅樹, 依田秀実: 「光増感型デンドリマーの高次構造制御と増幅自然放出光評価」高分子年次大会, 横浜 (2008. 5. 28)

〔図書〕 (計 1 件)

(1) 川井秀記、他、シーエムシー出版「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」

(赤木和夫編) 2009, 441-445

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.rie.shizuoka.ac.jp/~molphoto/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川井 秀記 (KAWAI HIDEKI)

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号: 80324341

(2) 研究分担者

高橋 雅樹 (TAKAHASHI MASAKI)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 30313935