

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655047

研究課題名（和文） 白色発光するキラル液晶ガラスの創成とレーザー発振の全可視波長チューニング

研究課題名（英文） Glass-forming chiral liquid crystals with white light emission and their tunable laser applications

研究代表者

古海 誓一（FURUMI SEIICHI）

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フォトニクス材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：30391220

研究成果の概要（和文）：本研究は、白色発光するキラル液晶ガラスを分子設計・合成し、キラル液晶のフォトニックバンド効果に基づいた全可視波長チューナブルレーザー発振の実現に挑戦する。エネルギー移動を利用して新しい白色発光キラル液晶ガラス材料を設計・合成し、高配向の白色発光キラル液晶ガラス薄膜の中に、ブラッグ反射のグラディエーション構造を創り出す。申請者独自の顕微光計測技術を駆使して、白色発光キラル液晶ガラスによるレーザー発振の全可視波長チューニングを実証する。

研究成果の概要（英文）：This research project aims at the molecular design and synthesis of glass-forming chiral liquid crystals (G-CLCs) with white light emission, leading to tunable laser action on the basis of the photonic band effect of G-CLCs. Such G-CLCs are prepared by utilizing energy transfer, and the gradation structure of Bragg reflection is fabricated into the highly aligned G-CLC films by super-cooling process. We will demonstrate the tunable lasing in a fully visible wavelength range through our original optical measurement system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,600,000	0	1,600,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	270,000	2,770,000

研究分野：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：光物性

1. 研究開始当初の背景

周期構造を持つ媒質に、その繰返し周期と同程度の波長を持つ光が入射すると、媒質と光の相互作用が極めて大きくなる。これは、「フォトニック結晶」の「フォトニックバンド効果」が起因している。従来、フォトニック結晶は、半導体デバイスのために開発され

た微細加工技術を駆使して集積されているが、煩雑な作製工程のために、簡便に得ることは容易でない。

一方、キラル液晶は材料の中に分子キラリティーが存在すると、サブマイクロメートルの周期を持つ超分子らせん構造を自発的に形成できる（図1）。この構造は屈折率が変

調しているため、ブラッグ条件を満たす特定の波長の円偏光を選択的に反射し、一次元フォトニック結晶と見なせる。近年、レーザー色素を添加したキラル液晶を用いて、外部共振ミラーを必要としないレーザー発振に関する研究が世界的に活発である。しかしながら、ほとんどの報告において、企業から提供された LCD 用材料の混合物であり、その化学構造式と成分は企業秘密である。さらに、市販のレーザー色素を液晶に添加しているので、局所的な色素／液晶の相分離や分子配列の乱れも軽視できない。分子デザインされた発光性キラル液晶を用いれば、今後、レーザー発振特性のさらなる向上が期待できる。

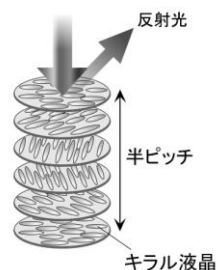


図1 キラル液晶の超分子らせん構造。

2. 研究の目的

本研究の目的は、キラル液晶のフォトニックバンド効果を利用したレーザー発振の全可視波長チューニングの実現である。この目標を達成するために、フェルスターエネルギー移動を利用した白色発光するキラル液晶ガラスを分子設計・合成し、高配向のキラル液晶ガラス薄膜の作製手法を見出す。ブラッグ反射のグラデーション構造を有するキラル液晶ガラス薄膜を作製し、400~600 nmの任意の波長でレーザー光が得られるチューナブルレーザーを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、**CD8**、**11-BP**、**DC-OPV**を設計し、合成した(図2)。ガラス状態を示す発光性コレステリック液晶組成物(**G-CLC**)は、**CD8**、**11-BP**、**DC-OPV**を98.4:1.6:1.0の重量比でジクロロメタンに均一に溶解し、室温・真空下で溶媒のジクロロメタンを留去することで、調整した。ガラス基板の上に1.0 wt.%の**PVA**水溶液をスピン塗布し、一軸方向にラビング処理した基板を二枚作製した。先に調整した**G-CLC**をこの二枚のガラス基

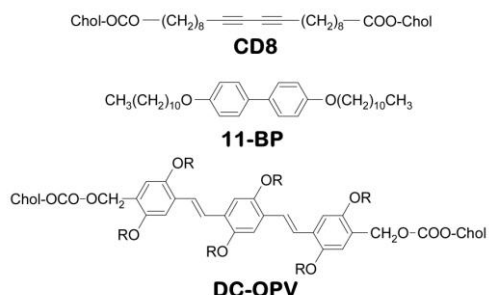


図2 本申請者らが合成した発光性キラル液晶ガラス。Cholはコレステリル基、Rはヘキシル基を指す。

板間に10 μmの球状スペーサーを介して挟み込み、全体を120℃に加熱して溶融した後、88℃に保たれたホットステージ上にサンプルをのせたところ、全体が緑色の反射色を呈した。これをすばやく氷水に浸漬して急冷し、目的の固体レーザー発振デバイスを作製した。本試料は緑色の反射色を保ち、室温下、三カ月保存したが全く色変化せず安定であった。

4. 研究成果

先に調整した**G-CLC**のコレステリック液晶相温度から過冷却した**G-CLC**薄膜の左円偏光透過スペクトルを測定した。78℃から93℃の温度範囲で**G-CLC**薄膜を加熱すると、コレステリック液晶のブラッグ反射バンドが可視波長域に発現し、この加熱した**G-CLC**薄膜を0℃に過冷却すると、ガラス状態になり室温で安定に固定化することができた。この**G-CLC**薄膜の左円偏光透過スペクトルを測定すると、78℃、83℃、88℃、93℃の加熱温度で、ブラッグ反射バンドの中心波長は600 nm、570 nm、520 nm、440 nmにシフトした。一方で、右円偏光透過スペクトルにおいては**DC-OPV**由来の吸収バンドしか現れず、加熱温度でスペクトルの形状が変化することはなかった。加熱温度に対するブラッグ反射バンドの中心波長を調べると、加熱温度を高くするとブラッグ反射バンド波長は短波長側にシフトする傾向があった。

ところで、**DC-OPV**は450 nmから600 nmの波長範囲でブロードな蛍光バンドを示す。この範囲に**G-CLC**薄膜のブラッグ反射バンドがあれば、フォトニックバンドギャップのバンド端の効果によって光励起レーザー発振が期待できる。前述したように**G-CLC**薄膜は加熱温度を変えることでブラッグ反射バンドを制御できるが、温度勾配のある状態で過冷却を行うと、ブラッグ反射バンドの一次元的なグラデーション構造を作製することができた(図3a)。過冷却操作で**G-CLC**薄膜にブラッグ反射の一次元的なグラデーション構造を作製した。ブラッグ反射色が緑色から青色に連続的に変化しており、これは加熱温度が85℃から95℃に勾配を設けた領域に相当していた。

このブラッグ反射のグラデーション領域の顕微反射およびレーザー発光スペクトルを測定した。直径が数十μmの測定領域をグラデーション領域に当て、サンプルを微動させながら、反射・レーザー発光スペクトルを同時に測定した(図3b)。

G-CLC薄膜のグラデーション領域を微動させながら顕微反射スペクトルを測定すると470 nmから550 nmの波長範囲でブラッグ反射バンドが連続的にシフトし、このときの顕微反射像は青色から緑色へ変化している

ことを観察することができた。次いで、418 nmの波長でG-CLC薄膜の微小領域を光励起すると、反射バンドの長波長端でレーザー発振することを確認できた。前述のように励起する微小領域を微動させると反射バンドもシフトし、それに伴ってレーザー発振波長も470 nmから550 nmの波長範囲でチューニングすることができた。

このG-CLC薄膜を用いた時、レーザー発振に要するしきい値は約240 nJ/pulseであったが、高分子系のグラデーション構造のしきい値と比較すると、同等もしくはそれ以下であった。高分子系のグラデーション構造は光重合反応によって調整しているが、高分子反応が起こる際に発生するラジカルがコレステリック液晶分の超分子らせん周期構造を乱しているため、しきい値が高くなっていると考えられる。それに対して、このG-CLC薄膜は共有結合を介さずに、化合物のガラス化を利用して固定化しているため、超分子らせん周期構造を乱すことがない。これによって、レーザー発振に要するしきい値が比較的低かったと考察できる。これらの機能特性は、低分子コレステリック液晶化合物もしくは高分子コレステリック液晶化合物では達成できず、ガラス状態を呈する中分子量コレス

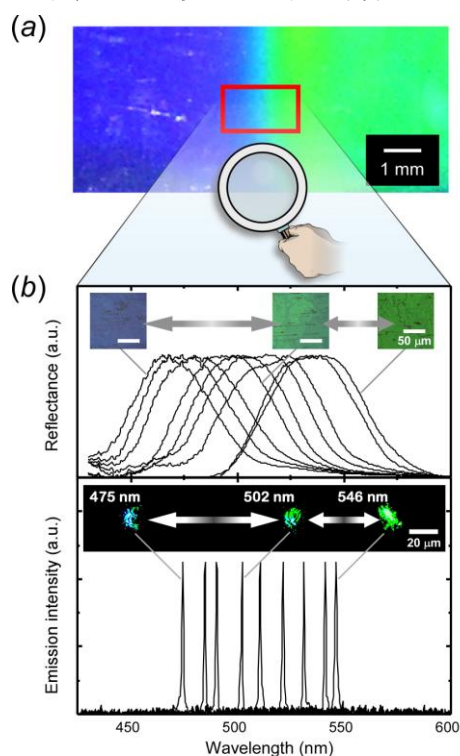


図3 (a)反射バンドのグラデーション構造を持つG-CLC薄膜の写真。加熱温度は95 °C (写真左側)から85 °C (写真右側)まで勾配を付けて、過冷却操作によって作製した。(b)反射スペクトル(上図)とレーザー発光スペクトル(下図)の励起領域依存性。挿入図：顕微反射像と顕微レーザー発光像

テリック液晶化合物の特徴を最大限に活用した例である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① Y. Sawada, **S. Furumi**, A. Takai, M. Takeuchi, K. Noguchi and K. Tanaka, Rhodium-catalyzed enantioselective synthesis, crystal structures, and photophysical properties of helically chiral 1,1'-bitriphenylenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、134 巻、2012 年、4080-4083.
- ② S. Takami, **S. Furumi**, Y. Shirai, Y. Sakka and Y. Wakayama, Impact of magnetic field on molecular alignment and electrical conductivity in phthalocyanine nanowire, *J. Mater. Chem.*, 査読有、22 巻、2012 年、8629-8633.
- ③ **S. Furumi**, T. Kanai and T. Sawada, Widely tunable lasing in a colloidal crystal gel film permanently stabilized by an ionic liquid, *Adv. Mater.*, 査読有、23 巻、2011 年、3815-3820.
- ④ **S. Furumi**, T. Kanai and T. Sawada, Photonic crystals: Laser action squeezed out, *Nature Asia Mater.*, 査読有、2011 年、doi: 10.1038/asiamat.2011.170.
- ⑤ **S. Furumi** and K. Ichimura, Highly sensitive photoalignment of calamitic and discotic liquid crystals assisted by axis-selective triplet energy transfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有、13 巻、2011 年、4919-4927.
- ⑥ T. Kaseyama, **S. Furumi**, X. Zhang, K. Tanaka and M. Takeuchi, Hierarchical assembly of a helicine functionalized with phthalhydrazide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有、50 巻、2011 年、3684-3687.
- ⑦ J.-M. Yu, T. Sakamoto, K. Watanabe, **S. Furumi**, **N. Tamaoki**, Y. Chen and T. Nakano, Synthesis and efficient circularly polarized light emission of an optically active hyperbranched poly(fluorenevinylene) derivative, *Chem. Commun.*, 査読有、10 巻、2011 年、3799-3801.
- ⑧ **S. Furumi**, Recent progress in chiral photonic band-gap liquid crystals for laser applications, *Chem. Rec.*, 査読有、10 巻、2010 年、394-408.
- ⑨ **S. Furumi**, Polymer colloidal photonic crystals for laser applications, *J. Imaging Soc. Jpn*, 査読有、49 巻、2010 年、530-534.
- ⑩ **S. Furumi**, H. Fudouzi and T. Sawada, Self-organized colloidal crystals for photonics and laser applications, *Laser & Photon. Rev.*, 査読有、59 巻、2010 年、338-339.
- ⑪ **S. Furumi**, Polymer colloidal photonic crystal laser, *Polymers*, 査読有、49 巻、2010 年、530-534.

- ⑫ **S. Furumi, N. Tamaoki**, Glass-forming cholesteric liquid crystal oligomers for new tunable solid-state laser, *Adv. Mater.*, 査読有、22 巻、2010 年、886-891.

[学会発表] (計 6 件)

- ① **古海 誓一**、“自己組織化による有機フォトニック結晶レーザー”、九州大学 先端物質化学研究所 講演会、2011 年 12 月 6 日、福岡県春日市 (招待講演) .
- ② **古海 誓一**、“自己組織化によるチューナブル液晶レーザー”、日本液晶学会 液晶フォトニクス光デバイス研究フォーラム、2011 年 10 月 28 日、東京都中央区 (招待講演) .
- ③ **古海 誓一**、“自己組織化による有機・高分子フォトニック結晶レーザーの創製”、高分子学会 高分子討論会、2011 年 9 月 28 日、岡山県岡山市 (受賞講演) .
- ④ **Seiichi Furumi**、“Self-assembled organic materials leading to organic solid-state lasers”、Collaborative Conference on 3D & Materials Research (3DMR)、2011 年 6 月 27 日、韓国・済州島 (招待講演) .
- ⑤ **古海 誓一**、“自己組織化による有機・高分子フォトニクスデバイスの創製”、北海道大学 電子科学研究所 講演会、2011 年 1 月 21 日、北海道札幌市 (招待講演) .
- ⑥ **Seiichi Furumi**、“Self-assembled photonic crystals for organic solid-state lasers”、9th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2010)、2010 年 12 月 14 日、兵庫県神戸市 (招待講演) .

[図書] (計 2 件)

- ① **古海 誓一**、シーエムシー出版、バンドギャップエンジニアリングー次世代高効率デバイスへの挑戦ー、2011 年、178-187.
- ② **古海 誓一, 玉置 信之**、シーエムシー出版、液晶ー構造制御と機能化の最前線ー、2010 年、254-265.

[その他]

ホームページ

<http://www.nims.go.jp/hadou/furumi>

受賞

- ① **古海 誓一**、高分子学会 日立化成賞、2011 年 9 月 29 日.
- ② **古海 誓一**、コニカミノルタ画像科学振興財団 画像科学奨励賞、2010 年 3 月 1 日.

6. 研究組織

(1)研究代表者

古海 誓一 (FURUMI SEIICHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端フォトニクス材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：30391220

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

玉置 信之 (TAMAOKI NOBUYUKI)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：00344218