

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23550174

研究課題名(和文)高励起状態への遷移による有機分子の短波長励起二光子吸収特性の解明とその機能化

研究課題名(英文)Elucidation and functionalization of short-wavelength-excited two-photon absorption properties of organic molecules by transition to the higher lying excited states

研究代表者

鎌田 賢司 (Kamada, Kenji)

独立行政法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・上級主任研究員

研究者番号：90356816

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高い対称性を持つ共役化合物の高励起状態への強い二光子吸収の可能性を、未踏査である可視光短波長領域の二光子吸収特性の実測と励起状態に関する量子化学計算により調べて検証し、さらにその応用の可能性を探索することが目的である。このため測定システムの改造と標準物質の検討を行い、放射状フェニルエチニレン類、環状パラフェニレン類について二光子吸収のスペクトル特性を明らかにして、共に高励起状態への強い二光子遷移があることを見出した。その二光子吸収遷移によって反応が誘起されるものがあることを見出し、可視光励起による三次元光微細造形に適応可能であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：This project is aimed to proof the possibility of strong two-photon absorption (TPA) to higher lying excited states of highly symmetric π -conjugated compounds by measurements of the unexplored TPA properties in the visible, short-wavelength region and by quantum chemical calculations of their excited states, and to show their potential for application. For this aim, modification of the measurement system and study of the standard material were performed and the TPA spectral properties of star-burst phenylethylenes and cycloparaphenylenes were elucidated. It was found that both families of the compounds have strong TPA transition to their higher lying excited state. TPA-induced reaction was also found for some of the compounds and 3D micro fabrication with them was demonstrated by visible light excitation.

研究分野：物理化学

キーワード：共役分子 二光子吸収 非線形吸収分光 電子励起状態

1. 研究開始当初の背景

2個の光子を同時に吸収する素過程である「二光子吸収」は集光レーザービームと組み合わせることで、焦点近傍の数百 nm オーダーの微小空間を選択的に励起し、蛍光、光化学反応、熱による構造変化など様々な光物理・光化学過程を誘起することが可能である。近年、それらを利用した三次元蛍光イメージング、光線力学療法、三次元光微細造形、三次元高密度光ストレージ記録などの応用が注目され、それら応用のために強い二光子吸収を示す分子材料が求められている。

分子が示す二光子吸収の強さは「二光子吸収断面積」によって表される。これまで多数の分子系が探索され、中には数千 GM を超える値を持つものも報告されている(ここで、GM は二光子吸収断面積の単位で、二光子吸収に最適化されていない分子系では一般に数十 GM 未満である)。既報の大きな二光子吸収断面積を持つ化合物はその分子構造に、大規模な電子共役系を持ち、その二光子吸収は電子共役系の長さを反映して主に 800~1200 nm の近赤外領域で得られている。

集光レーザービームのスポット径は基本的に光の回折限界で定まるため、波長が短い程小さなスポット径を得ることができる。従って、微細化・高密度化が求められる微細造形や光ストレージ記録では、短波長域において強い二光子吸収を示す分子材料が必要である。しかし、紫外~青色領域での反応開始剤の二光子吸収は数十 GM 程度(例えば Schafer et al., *J. Photochem. Photobio. A*, **2004**, *162*, 497) のものしか知られておらず、400~580 nm といった短波長域での二光子吸収特性はほとんど調べられていない。

2. 研究の目的

研究代表者らは、これまで様々な系統の分子系についてその構造と二光子吸収特性の関係調べてきた。その過程で放射状に共役系をもつ、対称性の高い化合物(図1)などが、580 nm よりも短波長で強い二光子吸収を持つ可能性を示唆する結果を得ていた。また理論的考察により、電子配置間相互作用による遷移モーメント間の量子的干渉が短波長励起に相当する高励起状態への遷移を強める可能性を見いだしてきた。

本研究ではこれらの予備的成果をもとに、

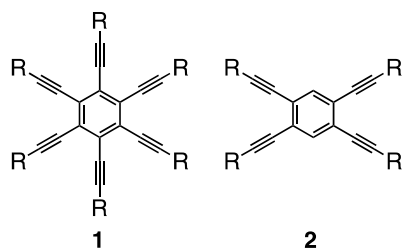


図1 高励起で強い二光子遷移が期待される分子系の例(a: R=Ph, b: Ph-tBu など)。

図1に示す分子系(放射状フェニルエチルベンゼン類)ならびに関連した特性が期待される高対称性分子(シクロパラフェニレン類)について、未探査である 400~580 nm の可視光短波長領域において強い二光子吸収特性を持つ可能性を検証し、機能材料への応用展開を図る。

本研究により短波長で強い二光子吸収を生じさせる分子設計が可能であることを示すことにより、課題であった高い空間分解能と高感度(もしくは高スキャン速度)の両立が可能となる。これはサブマイクロメートルオーダーの高分解能をもつ「3D プリンティング」といえる三次元光微細造形、や超高密度の高密度光ストレージの進展を促すものと言える。

3. 研究の方法

(1) 可視光短波長領域の二光子スペクトル測定手法の確立

本研究で主眼とする可視光短波長領域での二光子吸収スペクトル測定を行うため、既設の二光子吸収スペクトル測定システムを、従来よりも短波長の 400-580 nm での測定を可能とするように、拡張を行った。また、同短波長領域の測定手法の確立を進め、同波長域に対応する標準物質の検討も行った。

(2) 高励起状態への二光子遷移過程の解明

強い二光子遷移の存在が期待される 1a、1b や 2a 等の分子系(放射状フェニルエチルベンゼン類)および、同様に分子構造の対称性が高く、高励起状態への二光子吸収特性に関心が持たれる化合物群(環状パラフェニレン類)について、短波長領域での強い二光子吸収遷移を検証するため、400-580 nm の波長域を中心に二光子吸収スペクトル測定を行った。また、強い二光子吸収遷移が高励起状態への遷移であることを明らかにするため、これら化合物の電子励起状態についての量子化学計算を行い、観測された二光子遷移と照らし合わせて遷移の帰属を行った。

(3) 短波長励起二光子誘起反応の検証

前段階で得られた二光子遷移に関する知見を基に、二光子励起により光反応の検証を行った。さらに、二光子誘起反応が起きていることが確認された化合物について、二光子吸収誘起ポリマー光架橋による微細パターン形成能の実証を行った。

上記(1)の短波長領域の標準物質の検討において、選定した GaN 試料の個体差による問題が生じたため、予定より研究の進捗が遅れ、1年期間の延長を行った。その後の研究を円滑に進めるために、二光子誘起光微細造形の専門家である外国人専門家を招聘して、その実験指導を基に(3)での微細パターン形成の実証を行った。

4. 研究成果

(1) 可視光短波長領域の二光子スペクトル測定手法の確立

本研究で狙う 400-580 nm の波長領域全域で二光子吸収スペクトルが報告されている例は無いため、この波長域の標準物質として二光子吸収の波長依存性が理論的に知られている半導体材料を利用することを考えた。同波長域で二光子吸収を示す必要があることからバンドギャップが 3.0 eV 以上、4.3 eV 以下であり、純物質が容易に入手可能なものとして、GaN (バンドギャップ 3.4 eV) を候補物質として選定して検討を進めた。

波長拡張した測定系を用いて、市販の高純度 GaN 試料について測定を行った結果、得られた二光子吸収スペクトルは Sheik-Bahae らによって報告されている理論スペクトル (*IEEE J. Quantum Electron.*, 1991, 27, 1296) とほぼ一致する測定結果を得た。

しかし、試料間に個体差があり、同じ特性の GaN 試料を容易に入手することができない問題に直面した。試料の個体差がある状況では絶対値を決定する汎用標準試料としては使いづらいが、相対的スペクトル強度は理論式に一致することから、別法で長波長での絶対値を定めた後、波長毎の相対強度補正に用いることができる。この結果に基づき、既存の有機化合物による標準値を基準にして、標準値の無い短波長での相対スペクトル強度補正に GaN 試料を用いる方法を取った。

(2) 高励起状態への二光子遷移過程の解明

放射状フェニルエチニルベンゼン類

図 1 に示す化合物 1a (ヘキサキスフェニルエチニルベンゼン) および 1b (ヘキサキス t ブチルフェニルエチニルベンゼン) は以前の成果 (*ChemPhysChem*, 2007, 8, 2671) により、その二光子吸収スペクトルが 574 nm まで知られており、574 nm における二光子吸収断面積は、約 500 GM と比較的高いものであった。

これらの化合物のより短波長の二光子吸収を行ったところ、図 2 に示すように二光子吸収断面積が急激に増大し、波長 460~470 nm において、7000~13000 GM の非常に大きな二光子吸収断面積を示すことを見出した。光源

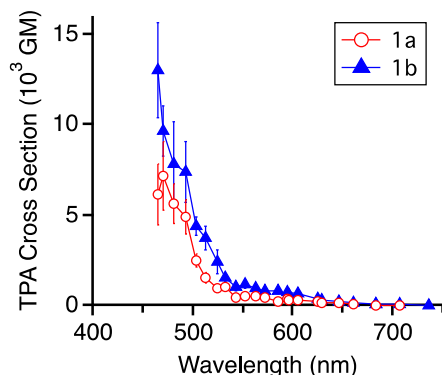


図 2 化合物 1a,b の可視光短波長領域を含む二光子吸収スペクトル

の特性上、波長を 460 nm より短波長へと連続的に変えて行くことは困難であったので、Ti サファイアレーザーの第二高調波 400 nm での測定を試みた。

化合物 1b はその波長で一光子吸収が強いため測定ができなかったが、化合物 1a は測定が可能であり、その二光子吸収断面積は 20000 GM を超える極めて強いものであることが初めて明らかになった。従来、この波長の二光子吸収測定の結果はほとんどなく、また、比較的構造の簡単な放射状フェニルエチニル誘導体で従来よりも 2 桁近く大きな二光子吸収断面積が得られたことは短波長での三次元光ストレージ実現に向けて有用な結果であり、特許申請を行った。

この強い二光子吸収遷移の起原を探るため、電子励起状態についての第一原理に基づく量子化学計算を行った。その結果、強い二光子吸収許容状態となる励起状態 (A_{1g} 状態) が遷移エネルギー 4.1~5.3 eV 付近に 1 つ存在することが分かった。これは測定で最大値が得られた 470 nm (5.3 eV) に対応するものと結論づけられる。この二光子吸収許容状態は 16~23 番目付近の励起状態であり、計算からも高励起状態への強い二光子吸収が示された。

化合物 1a,b に加え、4 分岐鎖の化合物 2a、および 2 分岐鎖 (ビスフェニルエチニルベンゼン) および、これらの構成要素となる 1 分岐鎖 (ジフェニルアセチレン) と、分岐鎖数の異なる化合物についても短波長領域まで二光子吸収スペクトルの測定を行った結果、二光子吸収断面積が分岐鎖数に対して非線形的に増大した。これは対称性の高い励起状態が強い二光子吸収に重要であるとの仮説を支持するものと考えられる。

さらにこれら放射状フェニルエチニルベンゼンの共役系を拡張した分子系についても実測および量子化学計算の両面より調べた (静岡大学院理小林教授らと共同研究)。これらはスチリル基による電子系の拡張を行ったもので、末端に置換アミノ基からなるドナー基を有している。これらは未拡張の化合物 1,2 などと異なり、780 nm のブロードな二光子吸収ピークを持ち、分岐鎖数の増加による二光子吸収断面積のピークの増大はほぼ励起子相互作用モデルで説明のできるものであった。この結果は、分岐鎖が長くなると、その回転などの影響で、対称性による特徴がぼやけてくるためではないかと考えられる。

環状パラフェニレン類

放射状フェニルエチニルと同様に分子構造の対称性が高く、短波長での強い二光子吸収が期待される環状パラフェニレン系化合物についても、その二光子吸収特性を調べた (名大院理伊丹教授らとの共同研究)。環サイズの異なる 3 種の化合物 (フェニル環数 9, 12, 14) について、波長 700 nm から 480 nm

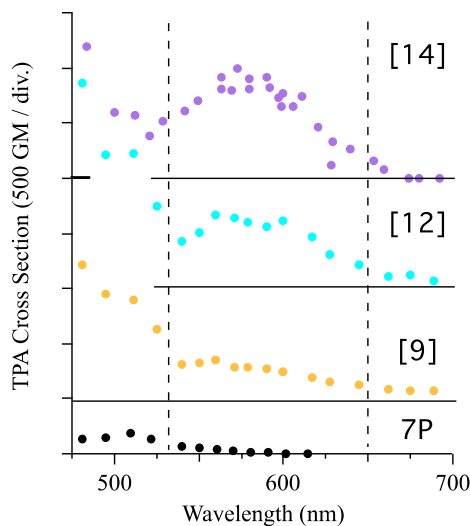


図3 環状パラフェニレン化合物 ([9]~[14])と直鎖状パラフェニレン化合物(7P)の可視光短波長領域を含む二光子吸収スペクトル

までの測定を行ったところ(図3)、これら化合物の二光子吸収スペクトルは3つの波長領域に分けて考えることができることが分かった。最も長波長の領域(650~700 nm)は100 GM以下と二光子吸収が弱いが、一光子吸収ピークと同じ遷移エネルギーにピークを持つ。中間領域(530~650 nm)は2つの幅広いピークが重なり合ったものと解釈され、そのピーク付近での二光子吸収断面積は400~1000 GMと環サイズが大きくなるに従い増大を示した。この断面積は6分岐放射状フェニルエチニルベンゼン程ではないものの、炭化水素としては大きな二光子吸収断面積の値である。短波長利用域(480~530 nm)では、どの化合物も波長が短くなるにつれてほぼ単調に二光子吸収が増大して、最も短波長の480 nmではどの化合物も1000 GMを超える二光子吸収断面積の値を示した。一方、比較のために直鎖状パラフェニレン(フェニル環数7)についても同じ波長域で二光子吸収スペクトル測定を行った。すべてのサイズの環状パラフェニレン化合物は、この直鎖状パラフェニレンよりも二光子吸収が強く、入射光の偏光方向に沿った共役系の大きさを考えても、環状の方が強い二光子吸収を示すことが見出された。

これら環状パラフェニレン類の励起電子状態についても量子化学計算を行ったところ、長波長領域の弱い二光子吸収ピークは縮退している2番目、3番目の励起状態への二光子吸収遷移であるのに対して、中間領域の強い二光子吸収ピークは第7番目、および縮退している第10、11番目の励起状態への遷移であると帰属された。このことから対称性の高い環状パラフェニレン類においても、高励起状態への遷移が、強い二光子吸収の起原となっていることが示された。

またこれら環状パラフェニレン類を発展

させた2環性のナノケージ化合物の二光子吸収スペクトル特性についても調べ、その結果、単純な対称性だけでは無く、全体に共役系が広がった平面的な環構造を取ることがより強い二光子吸収を生じる鍵となることが明らかになった。

(3)短波長励起二光子吸収過程の機能化探索

Z-スキャン法による測定は被測定試料を集光レーザー光の光軸に沿ってスキャンするが、二光子吸収により反応が起こらない場合は焦点位置を中心に左右対称の透過率変化となる。しかし、二光子誘起により反応が生じ、その生成物が入射レーザー光を吸収する場合、焦点を通過後に尾を引くような形状になる。環状パラフェニレン化合物では図4に示すように明確に尾を引いた非対称性が観測され、二光子吸収誘起による反応が生じていることが確認された。

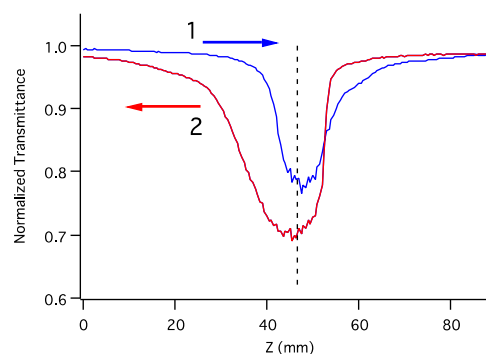


図4 二光子誘起反応が生じている場合のオープンアパーチャーZ-スキャントレース。1、2の方向と順番で試料位置(Z)のスキャンを行ったもの。

さらにそのことを確認するために、同じ化合物のキャスト膜を作成し、二光子吸収ピークにおける波長のレーザーパルス照射したところ、nJオーダーの弱いパルスエネルギーで照射痕が確認された。このことから光パルス照射後に反応が生じていることが示された。

同化合物で二光子吸収により反応が生じていることが明らかになったため、この反応を光微細造形に応用することを試みた。研究を加速するために同技術の専門家である仏グルノーブル大学 Baldeck 教授を1ヶ月間、産総研関西センターに招聘して微細造形実験について現場で実験指導を仰ぎ、議論を行った。その指導と議論を基礎として、本研究で見出した化合物を二光子吸収による反応開始剤としてポリマー光架橋による光微細造形を行ったところ、波長570 nmのフェムト秒レーザー光を顕微鏡下で走査することで、幅約1 μmで長さ30 μm以上の構造物の形成に成功した。その際に用いた開始剤濃度は従来の標準的な二光子反応開始剤より1桁薄いものであったが、十分にパターン形成

が行えるものであった。

このように、二光子吸収スペクトル測定と量子化学計算よって高励起状態への強い二光子吸収を示すことが明らかになり、さらに二光子誘起反応が起きていることが確認された化合物が、実際に二光子吸収誘起による微細パターン形成能を持つことが実証された。このことは、今後の二光子吸収材料の研究開発の新しい指針を切り拓いたものとして、重要な成果であると言える。

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7件)

- (1) Katsura Nishiyama, Yasuhiro Watanabe, Takashi Harada, Kenji Kamada, and Hideki Kawai, "Generation of amplified spontaneous emission from rare-earth complexes dispersed in phenol + AOT self-assembled organogels," *Journal of Molecular Liquids*, **205**, 93-97, **2015**, 査読有り. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.05.020>.
- (2) Julien R.G. Navarro, Frédéric Lerouge, Guillaume Micouin, Cristina Cefruga, Arnaud Favier, Marie-Theérèse Charreyre, Nicholas P. Blanchard, Jean Lermé, Frédéric Chaput, Monica Focsan, Kenji Kamada, Patrice L. Baldeck, and Stéphane Parola, "Plasmonic bipyramids for fluorescence enhancement and protection against photobleaching," *Nanoscale*, **6**, 5138-5145, **2014**, 査読有り. DOI: 10.1039/c3nr06425e.
- (3) Kenji Kamada, "Two-Photon Absorption Spectrum of Non-Centrosymmetric Molecules," *Display and Imaging*, **1**, 107-130, **2014**, 査読有り. ISSN: 2165-8188.
- (4) Yohei Hirumi, Kento Tamaki, Tomotaka Namikawa, Kenji Kamada, Masaaki Mitsui, Kengo Suzuki, and Kenji Kobayashi, "Photostability and One- and Two-Photon Absorption Properties of 9,10-Bis(arylethynyl)anthracene Derivatives in a Self-Assembled Boronic Ester Cavitand Capsule," *Chemistry An Asian Journal*, **9**, 1282-1290, **2014**, 査読有り. DOI: 10.1002/asia.201400042.
- (5) Kazukuni Tahara, Yuki Yamamoto, Dustin E. Gross, Hiroyoshi Kozuma, Yoko Arikuma, Koji Ohta, Yoshiko Koizumi, Yuan Gao, Yo Shimizu, Shu Seki, Kenji Kamada, Jeffrey S. Moore, and Yoshito Tobe, "Syntheses and Properties of Graphyne Fragments: Trigonally Expanded Dehydrobenzo[12]annulenes," *Chemistry A European Journal*, **19**, 11251-11260, **2013**, 査読有り. DOI: 10.1002/chem.201300838.
- (6) Katsuma Matsui, Yasutomo Segawa, Tomotaka Namikawa, Kenji Kamada, and Kenichiro Itami, "Synthesis and Properties of All-Benzene Carbon Nanocages: A Junction Unit of Branched Carbon Nanotubes," *Chemical Science*, **4**, 84-88, **2013**, 査読有り. DOI: 10.1039/C2SC21322B.
- (7) Kenji Kamada, "Two-photon absorption of hydrocarbons at visible wavelengths," *SPIE Proceedings*, **8622**, 86220H/1-6, **2013**, 査読有り. DOI: 10.1117/12.2003455.

[学会発表](計16件)

- (1) 並河 知孝, 鎌田 賢司, 喜多 佑斗, 藤原 寛, 小林 健二, 「多分岐フェニルエチニルベンゼンの二光子吸収特性: ドナー性スチリル基による π 共役の拡張」, 日本化学会第 95 回春季年会, 2015.3.26, 日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋).
- (2) 鈴木 直弥, 深澤 愛子, 多喜 正泰, 鎌田 賢司, 山口 茂弘, 「ESIPT 蛍光団を用いた二光子励起近赤外発光材料の開発」, 日本化学会第 95 回春季年会, 2015.3.27, 日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋).
- (3) Kenji Kamada, "HIGHLY SYMMETRIC π -CONJUGATED COMPOUNDS FOR SHORT-WAVELENGTH TWO-PHOTON ABSORPTION MATERIALS," *Soft/Hard2014 (The 3rd International Symposium on Functionalization and Applications of Soft/Hard Materials)*, 2014.11.8, 立命館大学びわこくさつキャンパス(滋賀県・草津), invited.
- (4) 並河 知孝, 蛭海 洋平, 玉木 健斗, 三井 正明, 小林 健二, 鎌田 賢司, 「分子カプセル化による 9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセンの二光子吸収の増大」, 2014 年光化学討論会, 2014/10/11, 北海道大学(北海道・札幌).
- (5) Kenji Kamada, Hirokazu Kawano, Tomotaka Namikawa, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, "Two-Photon Absorption Properties of High Symmetric Carbon-Rich Compounds consisting of Phenylene-Ethynylene Unit," *KJF-ICOMEF 2014-International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics*, 2014.9.23, つくば国際会議場(茨城県・つくば).
- (6) 並河 知孝, 鎌田 賢司, 「可視光短波長領域における二光子吸収 スペクトル測定の参照物質の検討」, 日本化学会第 94 回春季年会, 2014/3/30, 名古屋大学(愛知県・名古屋).
- (7) Tomotaka Namikawa, Koji Ohta, Kenji Kamada, Matsuma Matsui, Yasutomo Segawa, Kenichiro Itami, "Level Structure of Excited States and Two-Photon Absorption Properties of Cyclic

- Paraphenylene Compounds,” *5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry*, 2013.12.3, 東大寺総合文化センター(奈良県・奈良).
- (8) 並河 知孝, 鎌田 賢司, 松井 克磨, 瀬川 泰知, 伊丹 健一郎, 「環状パラフェニレン化合物の励起準位構造と二光子吸収特性」, 光化学討論会, 2013.9.11, 愛媛大学(愛媛県・松山).
- (9) 並河 知孝, 鎌田 賢司, 松井 克磨, 瀬川 泰知, 伊丹 健一郎, “Two-Photon Absorption Properties of Carbon Nanorings and Nanocage,” *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2013*, 2013.8.30, Pusan (Korea).
- (10) Kenji Kamada, “Star-shaped molecules toward efficient two-photon absorber,” *XXI International Materials Research Congress*, 2012.8.13, Cancun (Mexico), invited.
- (11) 松井 克磨, 瀬川 泰知, 並河 知孝, 鎌田 賢司, 伊丹 健一郎, 「カーボンナノケージの合成と性質」, 日本化学会第93春季年会, 2013.3.24, 立命館大学(滋賀県・草津).
- (12) Kenji Kamada, “Two-photon absorption of hydrocarbons at visible wavelengths,” *SPIE Photonics West*, 2013.2.4, San Francisco, (USA).
- (13) 松井 克磨, 瀬川 泰知, 並河 知孝, 鎌田 賢司, 伊丹 健一郎, “Synthesis and Properties of All-Benzene Carbon Nanocage,” Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12), 2012.11.13, リーガロイヤルホテル京都(京都府・京都).
- (14) 鎌田 賢司, 並河 知孝, 太田 浩二, 松井 克磨, 瀬川 泰知, 伊丹 健一郎, 「シクロパラフェニレンの二光子吸収における環サイズ依存性」, 2012 光化学討論会, 2012.9.12, 東京工業大学(東京都・東京).
- (15) 並河 知孝, 鎌田 賢司, 太田 浩二, 瀬川 泰知, 伊丹 健一郎, 「シクロパラフェニレンの二光子吸収特性」, 日本化学会第92春季年会, 2012/3/28, 慶応義塾大学(神奈川県・横浜).
- (16) Kenji Kamada, Koji Ohta, “Molecular Two-Photon Absorption Chromophores Consisting of Multi-Branched Structure and Open-Shell Electronic Structure,” *12th International Conference on Organic Nonlinear Optics/International Conference on Organic Photonics and Electronics 2011 (ICONO12/ICOPE2011)*, 2011.9.7, Dublin (Ireland), invited.

〔産業財産権〕
出願状況(計1件)

名称: 二光子吸収材料及びその利用

発明者: 鎌田賢司、太田 浩二
権利者: 産業技術総合研究所
種類: 特許
番号: 特願 2011-249869
出願年月日: 2011年11月15日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者
鎌田 賢司(KAMADA KENJI)
産業技術総合研究所・無機機能材料研究部
音・上級主任研究員
研究者番号: 90356816

(3) 連携研究者
太田 浩二(OHTA KOJI)
産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー
研究部門・客員研究員
研究者番号: 20356637

戸部 義人(TOBE YOSHITO)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号: 60127264