

平成 25 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	大学院理工学研究科 有機高分子物質専攻
研究者 (ふりがな)	平田修造 (ひらたしゅうぞう)
タイトル	低パワーの非コヒーレント光に応答する非線形吸収材料の開発
助 成 名	平成 25 年度新任助成研究助成
採択金額	1,000,000 円

研究の背景

有機材料の長い励起状態は液体窒素温度下などのごく低温において観測されるものと考えられていたが、高密度の水素結合を形成する非晶有機マトリックスに芳香族ゲストをドープすると、ゲストの励起三重項状態寿命が 1 秒以上に長くなることを見出してきた。この室温での長い励起寿命を用いると弱い光の照射により材料中に励起子を蓄積させることができると考えられる。本研究では、このような数秒レベルの励起状態寿命を 10 秒レベルまで伸ばすことで、太陽光のような弱い非コヒーレント光に対して、光の強度が増加すると吸光度が大きく増加する非線形吸収材料の構築を目的とする。

結果と考察

図 1 に示す金属錯体をドナー(D)として、芳香族化合物をアクセプター(A)として、非晶ステロイド中にドープしたホストゲスト材料を用いることで、光の強度が増加するにつれて吸光度が増加していく”非コヒーレント型非線形吸収材料”を提案した(特開 2011-118172)。この材料では図 1(i)の通り、D で吸収された 444 nm の青色光のエネルギーが A へ移され(図 1(i)の①)、A の三重項励起子(T₁ 状態)が形成され、その寿命が長いために A の三重項励起子が 444 nm の青色光の強度の増加と共に蓄積していく。その蓄積された A の三重項励起子が D の基底状態よりも 444 nm の青色光に対して大きな吸光係数を持つ(図 1(i)の②)ことで吸光度が増加する。この材料では、A の三重項励起子の寿命(τ)が長くなると、より弱い光照射で励起子を蓄積することが可能になるため、そこで本研究では τ が長くなる A の探索を行った。

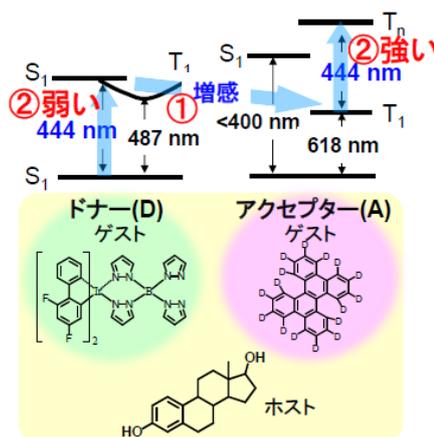


図 1 開発した非線形吸収材料の概要

通常三重項励起子の寿命は熱失活速度を抑制することにより長くなる。そこで、方針としては以下①と②により A の励起三重項状態からの熱失活速度の低減を試みた。

- ① 熱失活速度は芳香族周辺のエネルギーの高い C-H の伸縮振動により速くなるため、A に対象構造を持たせつつ環状構造を拡張し、C-H の伸縮振動が励起状態の π 電子と重なる確率を減少させた。
- ② 芳香族の C-H 部位を重水素化して C-H 振動数を低下させることで、C-H 振動が π 電子に作用する確率を減少させた。

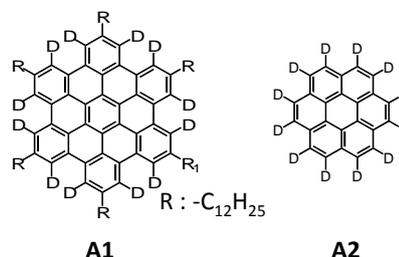


図 2 合成した 2 種類の A の構造

以上①と②を考慮して図 2 に示す A1 と A2 を合成した。

図 3 は A1 や A2 をヒドロキシステロイドホスト中にドープした場合の励起三重項寿命であるが、ともに 5 秒以上の τ を示した。この値は開発当初の 5 倍以上の値である。

図 4 は A1 と適切な D をヒドロキシステロイドホストにドープした試料の薄膜(薄膜 1) と A2 と適切

なDをヒドロキシステロイド宿主にドーブした試料の薄膜（薄膜2）にそれぞれ473 nmと405 nmの光を照射した際の吸光度の増加である。従来の試料の薄膜と比較して、より弱い光のパワーで吸光度が増加していく様子を観察された。これは、薄膜1や2中に含まれるAの τ が従来の試料と比較して大きいため、三重項励起子が弱い光で蓄積していくためと考えられる。結果的に0.1 mW/cm²レベルの弱い光での非線形吸収応答が確認された。

しかし、薄膜1や2は照射光強度をさらに増加させると吸光度の増加は飽和した。結果的に10 mW/cm²の太陽光レベルの光強度では大きな非線形吸収応答を得ることができなかった。励起光強度とAのりん光強度の関係から高密度の三重項励起子が材料中に蓄積すると三重項三重項消滅(TTA)が生じ、励起子を蓄積させにくくしていることが明確になった。

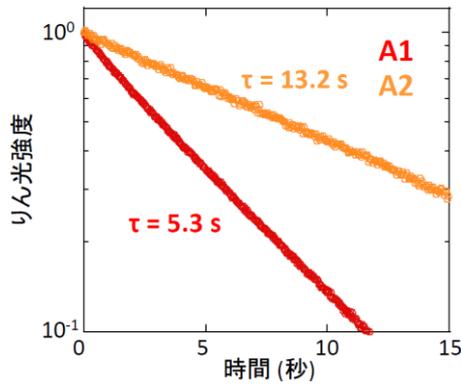


図3 A1とA2のヒドロキシステロイド中での τ

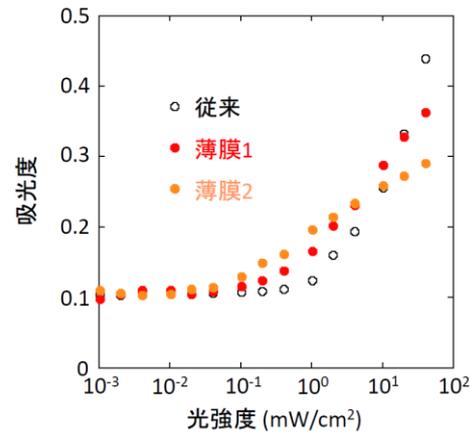


図4 薄膜1と2の非線形吸収特性

結論と今後の課題

本研究では、励起状態寿命を10秒レベルまで伸ばすことで、太陽光のような弱い非コヒーレント光に対して、光の強度が大きく増加すると吸光度が増加する非線形吸収材料の構築を目的とした。

熱失活速度を低減する設計を芳香族に導入することで、励起三重項寿命を1秒から10秒まで増加させることに成功した。この芳香族をアクセプターとして材料系に導入すると0.1 mW/cm²以下の光強度で非線形吸収特性が発現した。しかし、強度を増加させていくとTTAの影響で三重項励起子の蓄積が飽和するため、10 mW/cm²の太陽光レベルの光での大きな非線形吸収応答は得られなかった。

本研究の結果を起点にして、本研究内容が科学技術推進機構の平成26年度4月から3年間の期間科学研究費補助金の若手研究Aに採択された。TTAを抑制する工夫を材料系に導入することによって、10 mW/cm²レベルの光で強く非線形吸収特性が発現する材料の構築を目指す。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品1	小型蛍光寿命測定装置（浜松ホトニクス株式会社製）	1,000,000
備品2		
消耗品		
旅費		
その他		
合計		1,000,000