

4 ナノ・デバイス技術 — 極限物質の新機能から情報通信技術へ —

4 Nano Device Technologies — From New Functions of Extreme Substances to Telecommunication Technologies —

4-1 ナノ分子構造体を用いた分子間相互作用の 制御技術

4-1 Controlling Intermolecular Interactions using Nano- Structural Molecules

大友 明 横山士吉 古海誓一 中浜龍夫 益子信郎
OTOMO Akira, YOKOYAMA Shiyoshi, FURUMI Seiichi,
NAKAHAMA Tatsuo, and MASHIKO Shinro

要旨

有機分子や量子ドット等の孤立電子系の光機能性材料をフォトニクスデバイスへと応用展開するためには、分子間の相互作用を制御することが重要な課題である。本稿では、ナノ分子構造体を用いた分子間相互作用制御技術とナノ粒子発光媒体としての新奇な散乱レーザー発光について述べる。さらに、分子間相互作用により高次構造を構築する代表例である液晶を用い、この高次構造をひな形としてレーザー発振に応用した例を報告する。

Controlling intermolecular interactions is one of the key issues for applying optical materials based on isolated electron system (eg. organic molecules and quantum dots) to photonic devices. We describe controlling technique of intermolecular interactions using nano-molecular structure and novel scattering laser emission from nano particle emissive media. We also report laser applications of liquid crystals used as a photonic crystalline framework.

[キーワード]

光機能性有機分子, 分子間相互作用, 分子ナノフォトニクス, デンドリマー, コレステリック液晶, レーザー

Optical functional organic molecule, Intermolecular interaction, Molecular nanophotonics, Dendrimer, Cholesteric liquid crystal, Laser

1 はじめに

発光や、非線形光学特性等の光機能性を有する有機分子は、安価でフレキシブルであるという特徴に加え、孤立した π 共役電子の共鳴に由来

した高速で高効率の光機能を有することから、超高速通信における光制御デバイスへの応用が期待できる。しかし、分子の π 電子軌道は分子表面に露出しているために、媒質や基板、隣接する分子等の影響を受け、光応答に変化を示す

ことから、分子の高機能性をデバイスに拡張するためには、分子間相互作用の制御が重要な課題となる。ナノ空間での相互作用の制御は、無機材料系においても量子ドット等の孤立電子系の機能応用が注目されており、今後の材料、デバイスの研究において重要なテーマでもある。低分子の繰り返し構造を有するナノ分子構造体は、比較的大きな分子を制限性良く作製可能であることから、分子間相互作用をナノスケールで制御するためのフレームワークとして好適である。特に、 dendリマーは3次元空間での制御性を有していることから、注目される材料である[1]-[3]。 dendリマーは、分岐構造の規則正しい繰り返しからなる樹木状構造の高分子で(図1)、分子量が十分に大きいときには分子鎖の広がりによって球形構造となる。 dendリマーの合成の際には、分岐構造を段階的に組み上げていくことから、種々の機能性を空間的に任意の場所に配置できる点が、線形やシート状のオリゴマーでは得られない特徴であり、分子間相互作用を空間的に制御するのに好適な構造を有している。

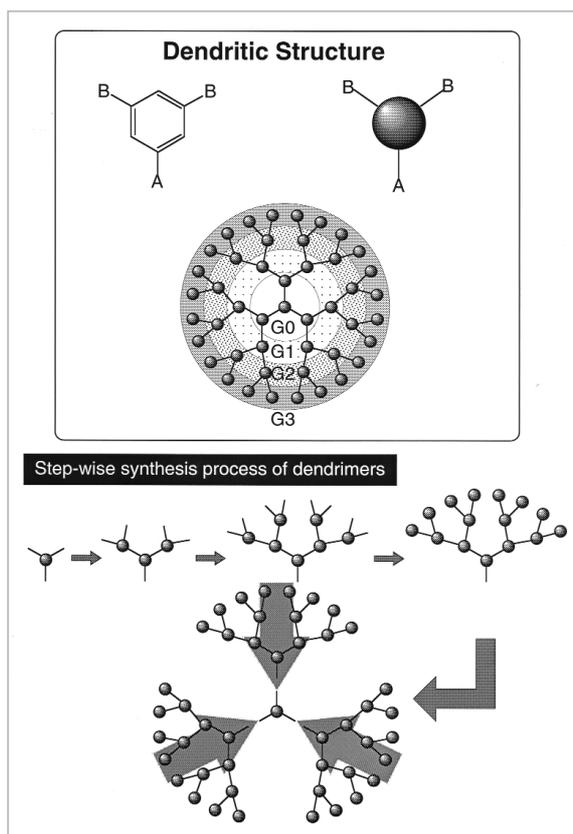


図1 dendリマーの構造

本報告では、 dendリマーの骨格に光機能性分子を組み込むことにより分子間相互作用を制御する試みについて紹介する。まず、 dendリマーのシェル構造を利用した物理的隔離効果、化学的遮蔽効果を利用した光機能性の向上について論ずる。次に、分子パーティクルによる微弱な散乱によるレーザー発振という新奇な現象について紹介し、さらに、分子間相互作用の積極的な応用例として、 dendリマーをナノ空間反応炉としてとらえた新たな試みについて紹介する。最後に、分子間相互作用により高次構造を形成する代表例である液晶を用いたレーザー発振制御について概説する。

2 隔離効果(分子カプセル)による機能向上

2.1 物理的隔離効果による分子間相互作用の制御

蛍光性の有機分子は、発光量子収率が高く、ゲインバンド幅が広いことからレーザー発振の媒体として好適であり、波長可変レーザーとして用いられてきた。しかし、近年の波長可変固体レーザーの発展によりその有用性が低くなっている。しかしながら、安価で安定な特徴は、工業及び医用応用において色素レーザーの固体化が望まれている。固体化における問題として、媒質中での凝集による蛍光消光や媒質との相互作用による失活があげられる。これらはいずれも、光励起された分子から他の分子あるいは媒質への励起エネルギー移動という光物理的相互作用によるものである。光物理的相互作用は、数nmの範囲内で起こる。 dendリマーは、その樹木状構造から、分子量が大きくなると球形に広がった構造になり、この球状分子の大きさは2~4 nmであることから、 dendリマーの中心に蛍光色素を配置することで、その周囲に数nmの空間を確保することが可能となり、光物理的相互作用の軽減が期待できる。

コアにローダミンBを結合したコアシェル型 dendリマーを合成し(図2)、 dendリマーサイズに依存する分子間相互作用の制御性を調べた[4]。この方法では、確実にコア-シェル構造を形成するので色素を確実に隔離可能である。世

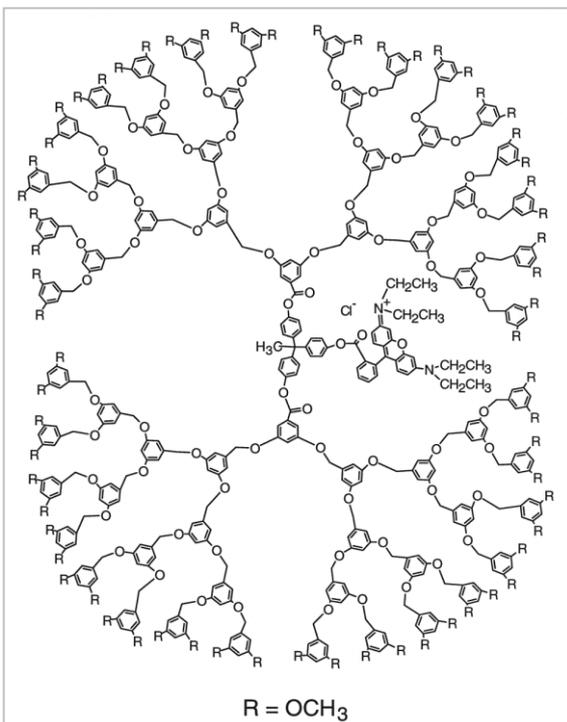


図2 ローダミンBコア/シェル型 dendrimer の構造

子間距離が5~6 nm以内でFörsterエネルギー移動による相互作用を示し、蛍光寿命が短くなる。さらに、分子間距離が近づき2量体となると、失活して蛍光を示さなくなる。つまり、ローダミンBそのものの塗布膜は蛍光を示さない。しかし、dendrimer塗布膜は、dendrimerシエルの隔離効果により2量体形成を阻害し蛍光発光する。さらに、図から明らかにdendrimerサイズが大きくなると蛍光寿命が長くなり、相互作用を軽減できていることを示している。

dendrimerの溶解性は末端基の特性によって制御可能であり、固体基材への溶解性を制御することも可能であり、高濃度ドープによる高利得媒質を形成することが期待できる。

2.2 化学的遮蔽効果による光化学的退色の軽減

高機能の有機色素をフォトニックデバイスに用いる際に、光退色が実用化の大きな壁となっている。光退色は、光化学的な過程と光熱的な過程を経る反応が原因となるものがある。ここでは、dendrimerの最外殻分子による化学的遮蔽効果を用いて光化学的退色の軽減を試みた。dendrimerは、多くの枝を外側に広げた樹木状構造をとることから蛍光色素等の小さな分子を内部に取り込みやすい性質を有しており、溶液中で混合することにより容易に色素をカプセルすることができる。その後、最外殻に化学反応を阻害する分子をつけることにより、内包分子と外在分子との反応を抑制することが可能となる。

実験では、光化学的退色の中で最も典型的な反応である一重項酸素による反応について分子カプセル効果を評価した[5]。通常、一重項酸素は光励起された色素により自己生成されるが、実験では、一重項酸素発生色素を加えることにより分子カプセル外部で発生させた。内包する蛍光色素は、一重項酸素の標識として用いられるルブレンを用いた。最外殻に結合する分子は、一重項酸素の失活能を有する分子と失活能を持たない分子の2種類の分子で比較した(図4)。

一重項酸素の失活能を持たない外殻分子の場合、内包した色素との反応は、約1/50に抑制された。失活能を持たない分子の場合、反応の阻

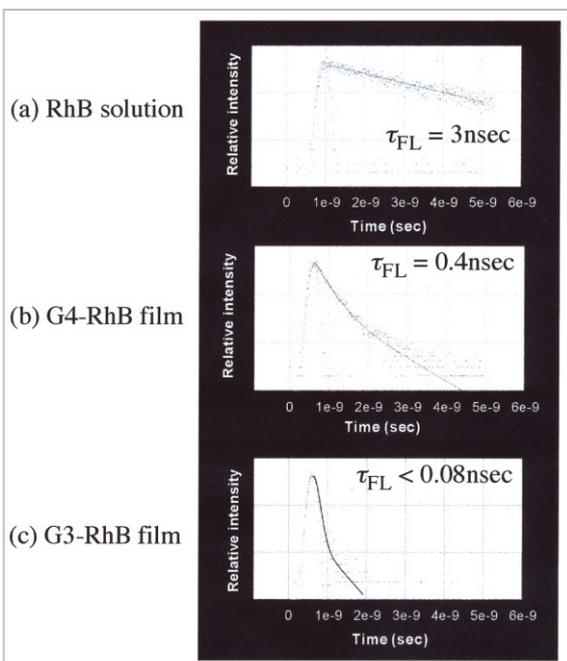


図3 世代の違いによる物理的隔離効果と蛍光寿命の変化

代の異なるdendrimerをそれぞれ基板上に塗布し、蛍光寿命を測定することでdendrimerシエルによる分子間相互作用の制御性を調べた。図3に世代の異なるdendrimerと溶液中での色素の蛍光減衰特性を示す。ローダミンBは、分

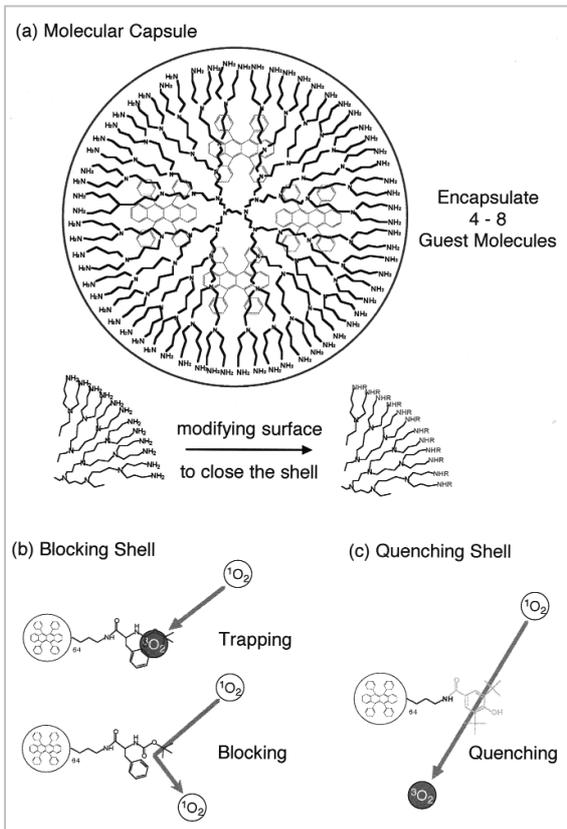


図4 分子カプセルの構成と化学的遮蔽効果

害要因は、一重項酸素の拡散阻害のみであるので、 dendritic 構造が、分子カプセルとして有効に作用していることが裏付けられる。また、失活能を有する外殻分子で覆った場合には、1/60と更なる抑制効果が観測された。この分子は、先の分子よりも小さく拡散阻害効果が小さいことを考慮すると、失活能の効果はもっと大きいことが期待できる。以上をまとめると、分子カプセルとして、化学的遮蔽効果を有効に作用させるには、より大きな外殻分子で失活能を有する分子を用いることが有効であるといえる。

3 微弱散乱によるランダムレーザー一発振

前説では、 dendritic に色素をドーピングカプセルすることにより、物理的・化学的遮蔽効果を利用した高濃度媒体の作製及び長寿命化が可能であることを示した。ここでは、 dendritic の分子ナノ粒子としての特性を使って外部共振器構造を用いなくともレーザー光を得ることができることを示す。光散乱を示す媒質

中では、散乱光の干渉によって光子の局在が起こる。このような干渉による閉じ込めは、一種の共振器構造と考えることができ、特に光増幅因子を導入した光源をランダム・レーザーと呼ぶ[6]。半導体ナノパーティクルを散乱(増幅)媒体として用いたランダム・レーザーでは、単一モードの発振が得られることが示されている[7]。

ゲスト分子として dendritic を固体薄膜や溶媒に導入する場合、その宿主材に対する溶解性は主に dendritic の化学構造に依存する。すなわち、構成分子種を選択により内包した色素の固体及び溶液における相溶性を自在に変化させることが可能となる。例えば、図2に示した dendritic は高分子宿主であるポリメチルメタクリレート (PMMA) 中で相分離クラスターを形成し散乱を生ずる。PMMA と dendritic の屈折率差は0.04と小さいために、誘起される散乱は非常に微弱であり、クラスターの濃度は

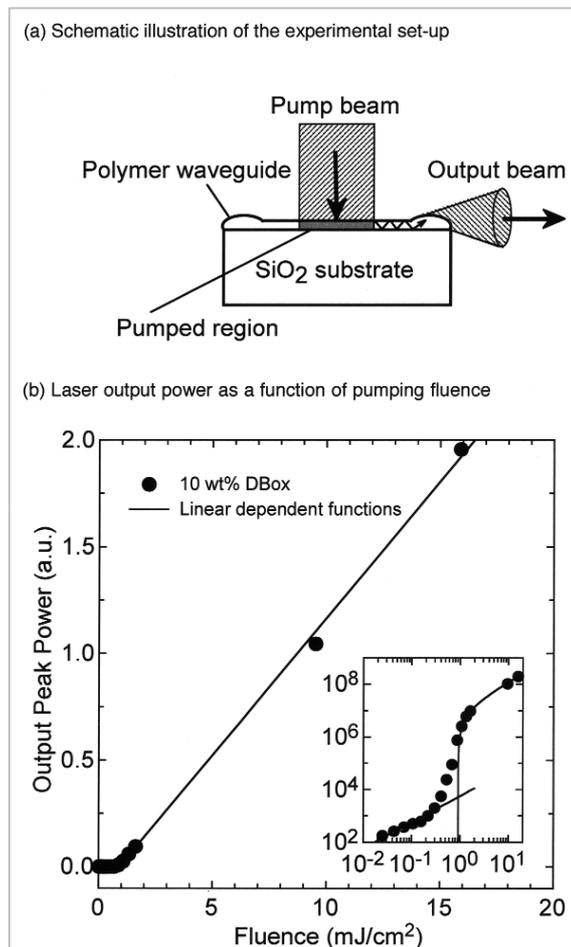


図5 dendritic / PMMA 薄膜のレーザー出力特性

10^{15} cm^{-3} と高密度であるにもかかわらず、伝搬損失は3 dB/cm程度である。このような微弱で高密度な散乱を光増幅媒質中に導入すると、興味深い現象を引き起こす。図5に、 dendリマーを10 w% PMMAに混入した薄膜の伝搬光出力の励起光強度依存性を示す。発光分子としてDCMを0.5 w%混入している。出力特性は、 1 mJ/cm^2 に明らかな閾値を示すレーザー発光特性が得られた[8]。レーザー光のスペクトル半値幅は、0.04 nm (分光器の分解能)であり、ASEではなく発振光であることを示している(図6)。薄膜はスピンコート法により作製されており、膜端面は共振器構造を形成しない。このレーザー発振は、薄膜内部の多重散乱共振器により得られたものである。発振の閾値は、色素濃度を高くすることで更に低くすることが可能である。

有機系散乱媒体によるレーザー光の発生はTiO₂などのサブミクロン無機微粒子を色素溶液に分散した系でよく知られている。しかし、こ

の場合には個々の粒子の散乱断面積が大きいために、単一の発振光として取り出すことに至らず、レーザー光のスペクトル変化は典型的なASEの特性を示す[10]。我々の用いた有機物系では更に散乱が微弱でかつ増幅利得が高いことから、可干渉領域の拡大とともに単一モードでの発振光出力を高くすることが可能となっており、共振器ミラー無しに指向性の高いレーザー光を得ることができる(図7)。

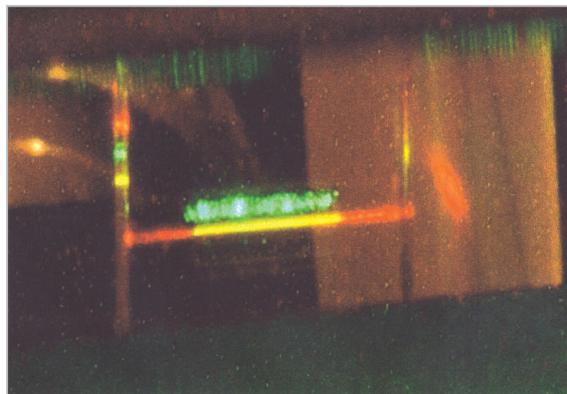


図7 デンドリマー/PMMA 薄膜からのレーザー発振光

4 ナノ局所空間での三重項増感光化学反応

デンドリマーは2~4 nmの大きさで、小さな分子を内部に取り込みやすい性質を有していることは先に述べた。このナノ局所空間を反応チャンパーとし、効果的な光励起エネルギー移動を行うことにより、高効率の光化学反応を誘起できる。特に光誘起三重項/三重項エネルギー移動(Dexter機構)は、分子の重合反応等に関与することから、この分子間相互作用を制御することは分子素子構築技術として重要である。また、励起三重項状態は有機EL素子における高効率発光としても注目されており、励起三重項状態の制御は、今後分子フォトンクス分野でも重要な課題となる。Dexter機構はドナー/アクセプター間の電子軌道交換であることから、分子間距離が1 nm程度以下である必要がある。このため、通常分散系で有効なエネルギー移動を行うためには、過剰のドナードープが必要となり、これが光機能分子の機能を阻害してしまう。本研究では、デンドリマーのナノ空間内に

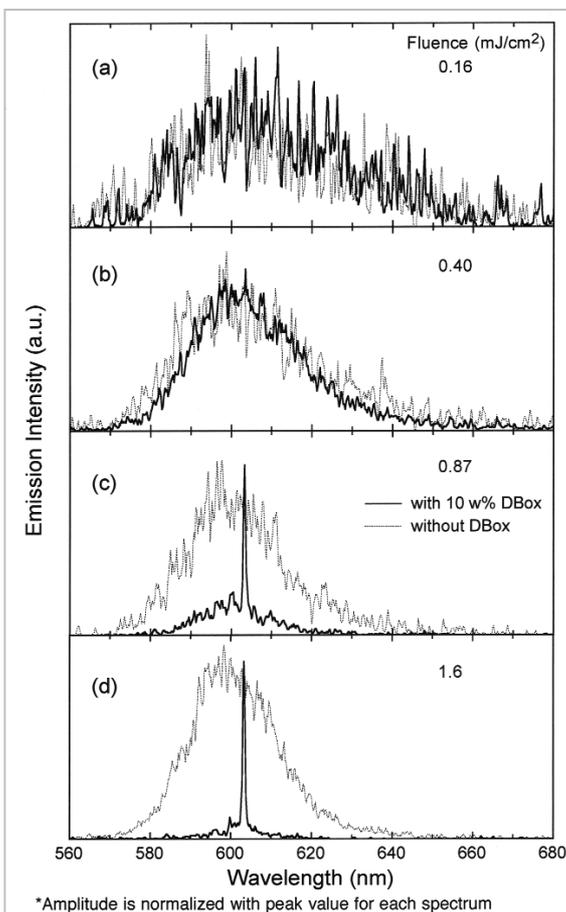


図6 デンドリマー/PMMA 薄膜のレーザー発振スペクトル

励起三重項ドナー分子を包接することで、 dendroliマー外殻の光結合性分子との効果的な光誘起三重項/三重項エネルギー移動により、高効率の三重項増感光化学反応を分子単位で行うことを目的とした。

図8に示すように最外殻に桂皮酸骨格を有する光架橋性 dendroliマーを合成し、三重項増感剤であるミヘラーズケトン(MK)を dendroliマー内に包接した。包接分子数は第三世代(G3)では3

個、第五世代(G5)では8個であった。MK分子を包接した dendroliマーをPMMA溶液に分散しスピコート膜を作製した。

MK分子を包接したG5/PMMA薄膜に365 nmの光を照射すると、図9のようなスペクトル変化を示した。370 nm付近はMK分子、270 nm付近は桂皮酸アミドの吸収帯である。図9に示すように桂皮酸アミドは365 nmに吸収を持たずMK分子からのエネルギー移動により桂皮酸アミドの2量反応が進行したことが示された。また、313 nm光による直接励起に比べて照射光量が小さく高効率である。

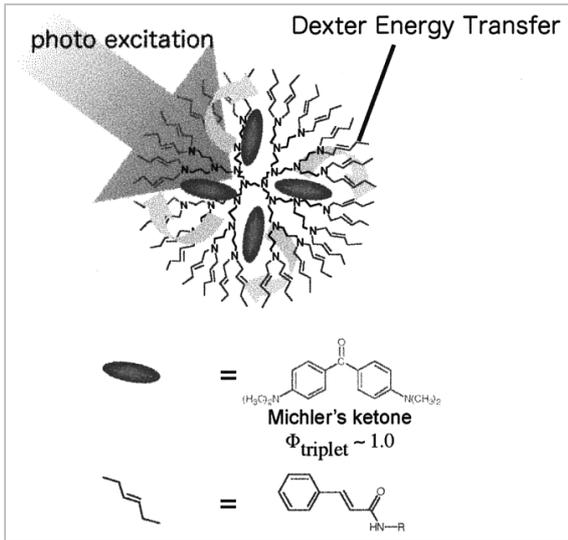


図8 光架橋性 dendroliマー

5 キラルフォトリックバンド液晶によるレーザー発振制御

コレステリック(キラルネマチック)液晶はキラル分子から創り出される超分子螺旋構造を示す(図10)。ラビング処理した基板の間にコレステリック液晶を挟み込むと、自己組織的に分子螺旋軸が基板に対して垂直に配向したグランジエン組織を形成する。このとき、特定の波長のみ選択反射され、反射バンド(λ_{ref})は $\lambda_{\text{ref}} = np$ のように液晶の平均屈折率(n)と螺旋ピッチ(p)で

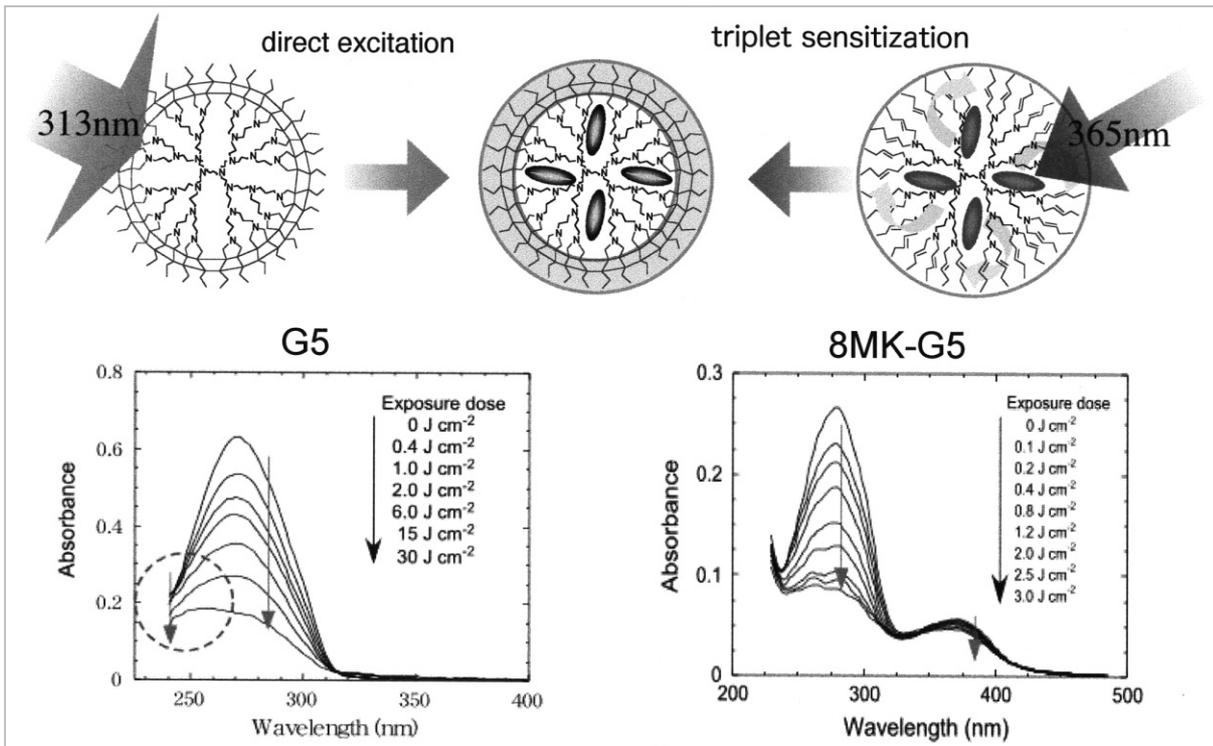


図9 光架橋性 dendroliマーの三重項増感反応

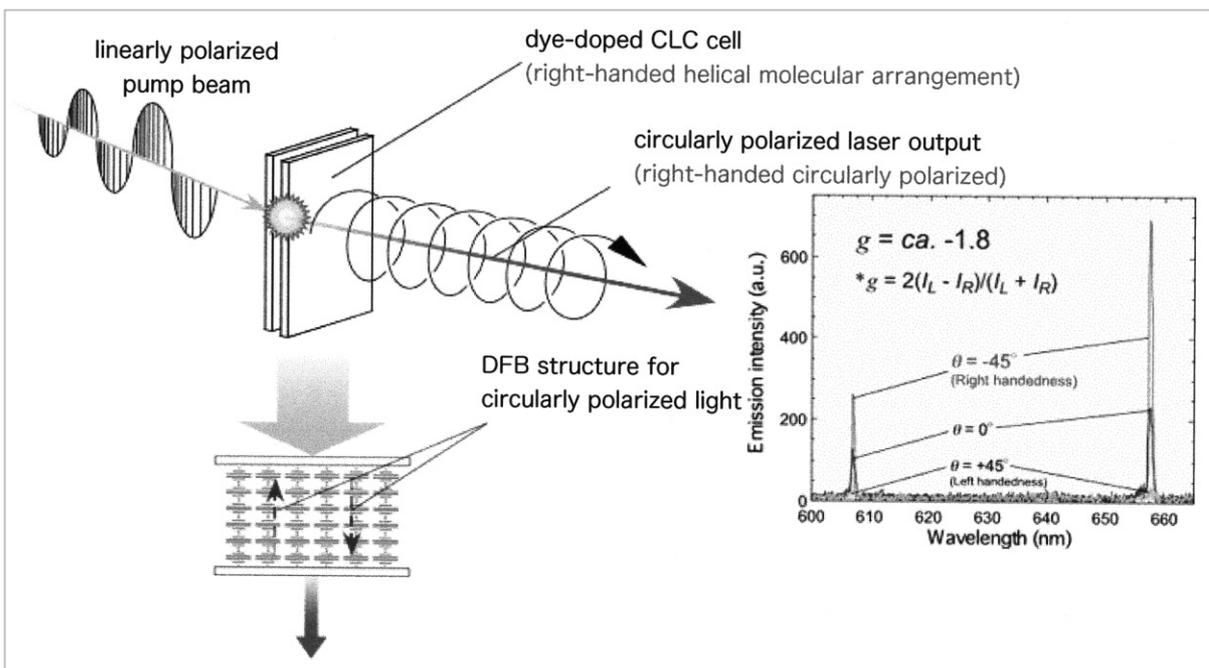


図10 コレステリック液晶の超分子螺旋構造とフォトニックバンドレーザー発振

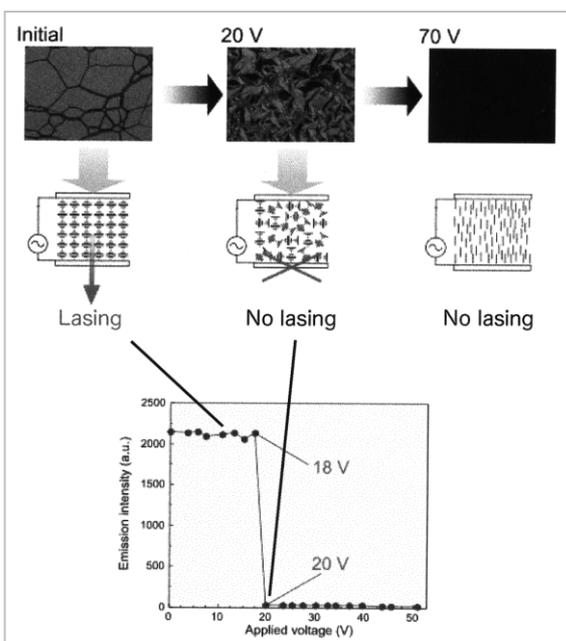


図11 フォトニックバンドレーザー発振の電場制御

決定される。液晶分子の螺旋軸に沿って屈折率、すなわち誘電率が変調しているため、1次元フォトニック結晶構造と見なすことができる。最近では、コレステリック液晶を用いたレーザー発振に関する研究が注目されている。

本研究では、コレステリック液晶の自己組織化フォトニックバンド構造を利用して、レーザー発振の電場及び光制御に成功した。蛍光色素

を添加したコレステリック液晶を直線偏光パルスレーザーで光励起すると、コレステリック液晶セルの分布帰還効果によって、コレステリック液晶の反射バンド端でレーザー発光が誘起した。光励起しながらコレステリック液晶セルに交流電場を印可すると、コレステリック液晶分子の配列・配向変化に伴って、レーザー発振の可逆制御に成功した[9]。さらに、光反応性コレステリック液晶を用いて、レーザー発振波長の光制御を試みた。ヨウ化コレステリルを含む液晶セルに深紫外光を照射すると、反射バンドの連続的な変化に伴って560 nmから620 nmの広範囲でレーザー発振波長を光制御することができた[10]。

6 まとめ

分子間相互作用の制御技術による、光機能性分子の機能向上やレーザー発振、分子反応の効率化について概説した。量子ドットや半導体デバイスの極小化により、ナノ空間での相互作用の制御がますます重要になってくると考えられ、有機物の持つナノスケールの設計自由度は、半導体デバイスの相互作用制御にも適用可能であり、重要な技術となって来る。

参考文献

- 1 D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, and Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29,138, 1990.
- 2 G. R. Newkome (Ed.), "Advances in Dendrite Macromolecules", JAI Press, Greenwich, CT, Vol. 1, p. 1, 1994.
- 3 J. M. J. Fréchet, Science, 263, 1710, 1994.
- 4 S. Yokoyama, A. Otomo, T. Nakahama, and S. Mashiko, Coll., Surf. A.
- 5 A. Otomo, S. Otomo, S. Yokoyama, and S. Mashiko, Opt. Lett. 27, 891, 2002.
- 6 N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, and E. Sauvain, Nature (London), 368, 436, 1994.
- 7 H. Cao, J. Y. Xu, S. -H. Chang, and S. T. Ho, Phys. Rev. E 61, 1985, 2000.
- 8 A. Otomo, S. Yokoyama, T. Nakahama, and S. Mashiko, Appl. Phys. Lett. 77, 3881, 2000: Thin Solid Films 393, 278, 2001.
- 9 S. Furumi, S. Yokoyama, A. Otomo, and S. Mashiko, Appl. Phys. Lett. 82, 16, 2003.
- 10 S. Furumi, S. Yokoyama, A. Otomo, and S. Mashiko, Appl. Phys. Lett. 84, 2491, 2004.



おおとも あきひろ
大友 明

基礎先端部門関西先端研究センター
ノ機構グループ主任研究員 Ph. D.
ナノフォトンクス、非線形光学、有機
材料物性



よこやま よし
横山 士吉

基礎先端部門関西先端研究センター
ノ機構グループ主任研究員 博士(工
学)
有機材料工学、高分子物性

ふるみ せいいち
古海 誓一

基礎先端部門関西先端研究センター
ノ機構グループ専攻研究員 博士(工
学)
有機材料工学



なかほまたつ お
中浜 龍夫

基礎先端部門関西先端研究センター
ノ機構グループ専攻研究員
有機合成



ましこ しんろう
益子 信郎

基礎先端部門関西先端研究センター
長工学博士
光計測、レーザー光学、分光計測、
ナノテクノロジー