



## 横山 士吉

独立行政法人通信総合研究所

プロフィール：平成6年東京工業大学大学院理工学研究科博士過程終了、平成7年通信総合研究所研究員、平成11年同研究所主任研究員

# コヒーレンス場における dendritic 組織体のマクロな光電子機能

## 要旨

近年、分子形状や分子量などがコントロールされた中間分子量体が注目されている。広い分子量分布を有する高分子量体に比べて、形状規制されているために個体差の少ない線形・非線形光学現象などの光電子機能が期待できるからである。ナノメートルサイズの分子スケールで調整された機能をマクロ空間までボトムアップする技術は、特に物質と電磁場の相互作用を光が伝搬するような空間で引き起こすには重要である。本研究では、 dendritic 構造を発光や非線形光学現象の機能媒体として用いることを目的とし、マクロな凝集系においても dendritic 構造が単一分子系として機能を持つこと、電磁場内においては非線形的な相互作用を発生することを示す。その結果、光増幅発光や固体レーザーなどのデバイス形成の可能性について提案することができた。

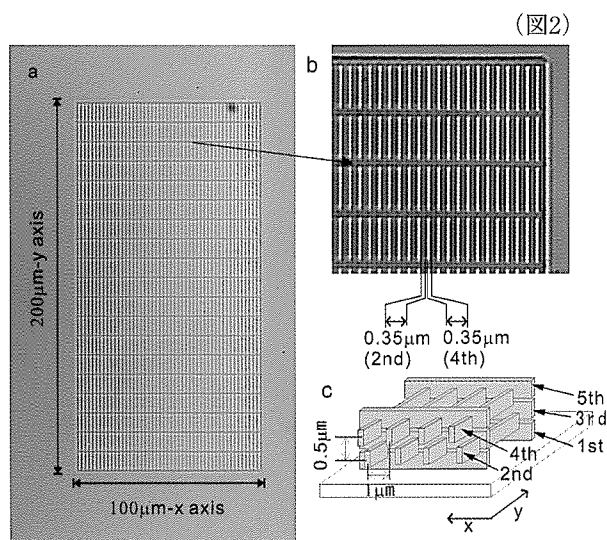
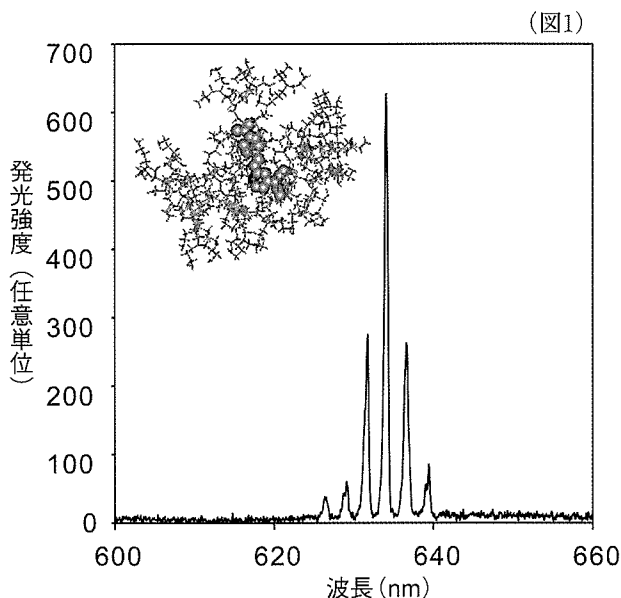
## dendritic レーザー

dendritic 構造は、分子鎖を分岐状に一段階ずつ成長させた高分子である。分子量が1万程度に成長すると放射状に分子末端が現れるため球形の分子骨格を持つ。よって dendritic 構造は、分子量と分子形状がともにコントロールされた分子パーティクルとなる。本研究では、 dendritic 構造が蛍光色素を系内に取り込む性質を利用して、発光特性をコントロールしている。蛍光色素を強い強度で励起すると、反転分布状態が発生し発光の誘導放射を起こす。共振器内で誘導放射を制御したものが色素レーザーである。色素の発光強度はその濃度に依存するが、高濃度溶液や固体中では分子相互作用によって消光減少を引き起こしてしまう。 dendritic 構造は色素を囲んだシェルとして働くため、色素濃度が高い溶液や固体中においても分子間の凝集や電子的相互作用を抑制し、高いゲインを有する発光媒体を作製することができる。図1は、レーザー色素(DCM)を取り込んだ dendritic 構造を合成し、その高濃度溶液を光励起したときのレーザー発光特性である。外部共振器などの光学素子は用いていないが、明確なレーザーモードを持つレーザー光を得ることができた。レーザー発生の原理は、吸収による光局在化と導波モードの発生に由来している。

dendritic 構造の分子シェルとしての特性は、内部に取り込んだレーザー色素を電子的に孤立化できるところにある。よって、発光効率が低下せず、固体状態の媒体としても容易にレーザー光を得ることができる。本研究では、薄膜状の光導波路や分布帰還型レーザーを作製し、 dendritic 構造の発光媒体としての有用性についても示した。

## 光マイクロ素子の作製

dendritic 構造は、直径数ナノメートルの分子球であり、その空間性を利用することによって光化学反応を制御することができる。アクリル系モノマーの光重合反応は一般的であるが、本研究では光反応過程を非線形光学現象によって制御することでサブミクロンの精度で作製する3次元マイクロ素子への展開を行った。光重合反応は重合開始剤に紫外線を照射する励起過程によって開始するが、近赤外域に発振波長を持つパルスレーザー光を照射することによっても開始する。この場合には、2つの光子を同時に重合開始剤に吸収させる2光子吸収を誘発させる。2光子吸収は非線



形光学現象であり、吸収確率は非常に低く、レーザー色素などが系内に含まれているときにはエネルギー移動によって重合反応が起こらない。図2に示すように dendrimer を重合性媒体として用いると、高精度でマイクロ構造を形成させることができる。これは、励起された重合開始剤のエネルギーを消光してしまうレーザー色素が dendrimer 内に閉じこめられているために、この光化学反応を抑制するからである。リソグラフィーの精度は  $0.35\mu\text{m}$  以下であり、直接描画法として非常に高い分解能を有している。さらに描画の3次元性と集積性に優れており、図2で示したマイクロ構造は、光の波長程度の精度で集積されたマイクロ共振器として働く。この素子を利用して、単一モードのレーザー光が得られることを確認した。

## 研究成果

1. S. Yokoyama, A. Otomo, T. Makahama, and S. Mashiko, "Spatial photon confinement and super-radiation from dye cored dendrimer", *Thin Solid Films*, 393, 124 (2001).
2. Y. Okuno, S. Yokoyama, and S. Mashiko, "Interaction between monomeric units of donor-acceptor-fictionalized azobenzene dendrimer: effects on macroscopic configuration and first hyperpolarizability", *J. Phys. Chem. B*, 105, 2163 (2001).
3. S. Yokoyama, A. Otomo, and S. Mashiko, "Laser emission from high-gain media of dye-doped dendrimer", *Appl. Phys. Lett.*, 7, 80 (2002).
4. S. Yokoyama, T. Nakahama, A. Otomo, S. Mashiko, "Superfluorescence action from rhodamine-cored dendrimer", *Coll. Surf. A*, 433, 198 (2002).
5. S. Yokoyama, A. Otomo, T. Nakahama, Y. Okuno, and S. Mashiko, "Dendrimer for optoelectronic applications" Schalley and Vogtle (ed.) in "Topics in Current Chemistry, Dendrimer V", Springer-Verlag, Heidelberg.
6. S. Yokoyama and S. Mashiko, "Spatial light confinement and laser emission from a gain medium containing dendrimer" in Iwamoto, Kaneto, Mashiko (ed.) "Nanotechnology and Nano-interface Controlled Electronic Device", 41 (2002) Elsevier Science.
7. 横山士吉, " dendrimer の新しい光", *化学と工業*, 52, 1465 (1999).
8. 横山士吉, " dendrimer ", *ナノマテリアルの最新技術*, 313(2001).
9. 横山士吉, 大友明, 益子信郎 "Spatial photon confinement and laser-like emission by dendrimer", *M&BE*, 12, 57 (2001).
10. 横山士吉, "光機能性 dendrimer", *光機能性有機・高分子材料の新局面*, 21 (2002).