

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	レーザー色素添加有機-無機複合材料の光安定性
Title(English)	
著者(和文)	柴田修一, 柴達史, 田中完二, 矢野哲司, 山根正之, Knobbe E
Authors(English)	SHUICHI SHIBATA, Kanji Tanaka, Tetsuji Yano, masayuki yamane
出典(和文)	第35回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, Vol. , No. , pp. 41-42
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. 41-42
発行日 / Pub. date	1994,

21 レーザー色素添加有機-無機複合材料の光安定性

(東京工業大学)柴田 修一、○柴 達史、田中 完二、矢野 哲司、
山根 正之

(オクラホマ州立大)E. Knobbe

Photostability of Laser Dyes in Organic-Inorganic Matrices

S. Shibata, ○T. Shiba, K. Tanaka, T. Yano and M. Yamane (Tokyo Institute of Technology)

E. Knobbe (Oklahoma State University)

有機成分として側鎖にメチル基やフェニル基をもつラダー(梯子)型の骨格のシリコンをマトリックスとしてレーザー色素添加有機-無機複合材料を作製し、励起光照射による色素の光安定性を測定した。シリコンオリゴマーを用いることによってマトリックス中のフェニル基の含有率を増加させ、光安定性を向上させた。

1. 緒言

現在使用されている色素レーザーは色素を溶媒に溶かした状態で用いられている。このため励起光を照射すると溶液中で色素同士が近付き、容易に2量体や多量体を形成し失活してしまう。そこで色素の拡散を抑制し2量体や多量体の形成を低減させるために、色素を固体マトリックス中に分散・固定し、光安定性を向上させることが試みられている[1,2]。

著者らは、シロキサン骨格をもつ有機-無機複合材料をマトリックスとする場合、導入される有機基がフェニル基のときに色素の光安定性が向上されることを明らかにした[3]。しかしながらマトリックスへのフェニル基(Ph)の含有量は、ケイ素原子に対するフェニル基の割合がPh/Si=0.38が上限であり、さらにフェニル基を多く導入しようとする均一なゲルが得られなかった。これはオリゴマーではなくモノマーをマトリックスの原料として使用したためと考えられた。

本研究では、あらかじめシロキサン骨格に有機基が結合したシリコンオリゴマーを原料としてフェニル基の含有率の高い有機-無機複合材料を作製し、色素の光安定性を向上させることを目的とした。

2. 実験

マトリックスの原料にはラダー型のシロキサンの骨格をもつシリコンオリゴマーとしてGlass Resin (OI-NEG TV Products, Inc.製)を用いた。このシリコンオリゴマーは有機成分としてメチル基(Me)やフェニル基(Ph)をもち、有機成分とケイ素原子のモル比(Me+Ph)/Siは1で、フェニル基の含有率で表すとPh/Si=0, 0.33, 0.8および1の4種類である(それぞれを0Ph, 33Ph, 80Phおよび100Phと呼ぶ)。

試料の作製方法のフローチャートを図-1に示す。まずエタノールにシリコンオリゴマーを溶解させ、

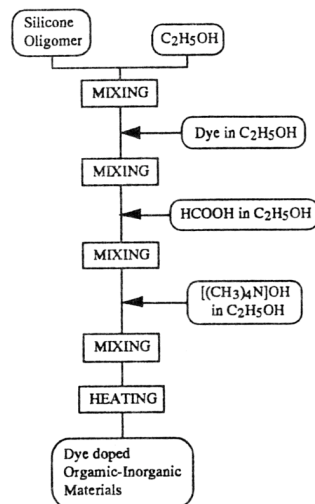


図-1 : 試料作製のフローチャート

キーワード : 有機-無機複合材料、レーザー色素、光安定性

レーザー色素DCM(4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-p-dimethylstyryl-H-pyran.)のエタノール溶液を加えた。さらに酸性触媒としてギ酸(HCOOH)のエタノール溶液、塩基性触媒として水酸化テトラメチルアンモニウム($[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH}$)のエタノール溶液を添加後、加熱し縮重合させた。

得られた硬化体を約0.5mmの厚さに鏡面研磨して、測定用の試料とした。励起光にCWの Ar^+ レーザー(発振波長514.5nm、強度 $0.8\text{W}/\text{cm}^2$)を用いて試料の前面に励起光を照射し、背面からの蛍光をレンズで集光し回折格子で分光した後、光電子倍增管で検出した蛍光強度の経時変化を調べることで光安定性を評価した。

3.結果と考察

シリコンオリゴマーが縮重合して硬化するために必要な温度は、フェニル基の含有率が増加するほど上昇した。100Phのときには 180°C となりこの温度では色素が熱分解するため、0Ph,33Phおよび80Phをマトリックスとする試料について光安定性を測定した。

図2に蛍光強度の経時変化を示す。励起開始のとき($t=0$)の蛍光強度 I_0 に対する時間 t における蛍光強度 I_t の相対値 I_t/I_0 を時間に対してプロットした。励起開始直後の蛍光強度の急激な落ち込みはマトリックス中のごく近傍にある色素同士が2量体あるいは多量体を形成することによって劣化したことが原因であり、色素がマトリックス中を拡散して2量体あるいは多量体を形成し劣化する過程は、図-2における500秒以降の蛍光強度の減少に現れていると考えられる[3]。図-3にマトリックスのフェニル基の含有率と蛍光強度の減少速度(図-2の500秒以降の蛍光強度の減少を直線とみなしたときの傾き)の関係を示した。マトリックス中のフェニル基の含有率が増加するにともなって単位時間あたりの蛍光強度の減少が小さくなっていることがわかる。これはマトリックス中にバルキーなフェニル基が導入されることで、立体障害により色素の拡散が抑制されたためと考えられる。

マトリックスの原料にシリコンオリゴマーを用いることによって従来よりもフェニル基の含有率を増加させ、その結果としてレーザー色素の光安定性を向上させることができた。

参考文献

- [1]D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, **89**(1984)5956
- [2]E. Knobbe, B. Dunn, P. D. Fuqua, and F. Nishida, *Appl., Opt.*, **29**(1990)2729
- [3]K. Yagi, S. Shibata, T. Yano, A. Yasumori, M. Yamane, and B. Dunn, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, In Press

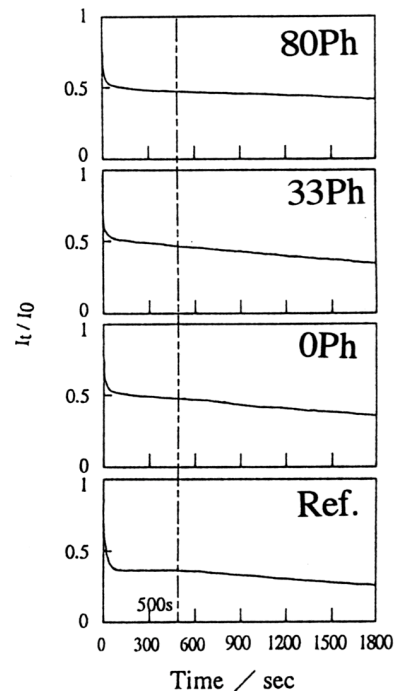


図-2：各試料の蛍光強度の経時変化

Ref. 著者らが以前に作製し、測定した
Ph/Si=0.38の試料

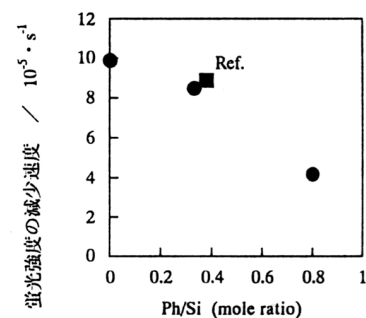


図-3：マトリックスのフェニル基含有率と
蛍光強度の減少速度

Ref. 著者らが以前に作製し、測定した
Ph/Si=0.38の試料