

ノート (2)

分散剤添加によるローダミン 6G 分散アルミナ膜の 光特性の改善[†]

小林芳男・武藤真三*・佐々木秀明・黒川洋一

東北大学工学部 〒980 仙台市青葉区荒港字青葉

* 山梨大学工学部 〒400 甲府市武田 4-3-11

(1991年2月15日受理)

Improvement of Photo-Properties of Rhodamine 6G Doped Alumina Film by Addition of Dispersing Agents

Yoshio KOBAYASHI, Shinzo MUTO*,
Hideaki SASAKI and Yoichi KUROKAWA

Faculty of Engineering, Tohoku University
Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980

* Faculty of Engineering, Yamanashi University
4-3-11, Takeda, Kofu 400

(Received February 15, 1991)

(Accepted April 25, 1991)

Rhodamine 6G doped alumina film was prepared by sol-gel process. Triton X-100 or β -cyclodextrin was added to the doped film to improve its photo-properties. For the laser action by pumping with a N_2 laser, Triton X-100 improved the emissibility and β -cyclodextrin prevented the photo-bleaching.

序 言

アルコキシドの加水分解を利用した低温法によるセラミックスの作成については、数多くの研究が行われている。なかでも、シリカガラスについての研究が多く、有機色素をドーピングしたシリカガラスについても報告がある¹⁾。しかし、無機塩を出発物質とするゾル-ゲル法やアルミナについての研究は少ない。無機塩を利用するゾル-ゲル法は安価であり、アルミナは熱伝導性がよいので光機能物質の媒体としては優れている。前報でわれわれはゾル-ゲル法により種々の有機色素がアルミナ膜へドーピングできることを報告した²⁾。本ノートでは固体薄膜色

素レーザー素子への応用を目的として、ローダミン 6G (以下 R6G 略記) のアルミナ膜への分散および光特性に及ぼす界面活性剤などの添加効果について検討した。

実 験

非晶質アルミナゾルは前報にしたがって調製した²⁾。このゾルを乾燥してゲル膜とした。ゾルと色素、さらに Triton X-100 (以下 TX 100 と略記) または β -サイクロデキストリン (以下 β -CD と略記) を混合して乾燥ゲル化させて色素ドーピング膜とした。ドーピング膜を 100°C で 2 時間乾燥した。試薬はすべて東京化成 (株) 社製のものをを用い、R6G はコダック社製を用いた。

紫外可視吸収スペクトルは、日立 323 形分光光度計により、蛍光スペクトルは日立 650-10 S 形分光蛍光光度計により測定した。ジータ電位の測定はキャピラリーセルをつけた電気泳動測定装置より求めた。円筒レンズで集光した N_2 レーザー (出力約 60 kW, パルス幅 5 ns, 1 pps) でドーピング膜を横励起し、膜端面からの出射光を光電管と分光器で受けて、その出力強度と波長を観測した。

結果と考察

ゾルは光散乱 (大塚電子 (株) DLS-700) により 15~20 nm の粒径を有しており、電顕観察から無定形である。100°C で乾燥したゲル膜は非晶質透明であり、900°C 近くまで熱処理しても、その状態を保持している。1000°C 近くで熱処理すると α 化して白っぽくなる。600°C で処理した膜について電子線回折を取ると明瞭なスポット点は認められず、全体的にハローであるが、かすかなリングが認められるので、10 nm 以下の微結晶の存在は示唆される。ゾルに SDS のようなアニオン界面活性剤を添加すると凝集を起こすが、CTAB のようなカチオン界面活性剤では凝集を起こさないので粒子は正の荷電を有していると思われる。したがって、アニオン性の有機色素をドーピングすると、色素とゾル粒子との間で強い相互作用を起こし光機能性の低下となる。そこで代表的な蛍光プローブであるピレンテトラスルホン酸ナトリウム (以下 TSPy と略記) を添加しそのジータ電位を測定した。アルミナゾル液の pH は約 4.5 であり、測定はそれ以上の pH で行った。pH の調節には水酸化ナトリウム水溶液を用いた。結果を Fig. 1 に示す。色素の添加量が増えるとともに正のジータ電位が低下し、それにつれて等電点も 9.5 から酸性側へシフトする。しかし、等電点をこえた pH ではジータ電位は負を示し、色素添加量にあまり依存しない。また、蛍光スペクトルを測定したところ、pH を上げるにつれて蛍光強度は増加した。等電点

[†] 第 10 回表面科学講演大会 (1990 年 12 月 3~5 日) にて発表。

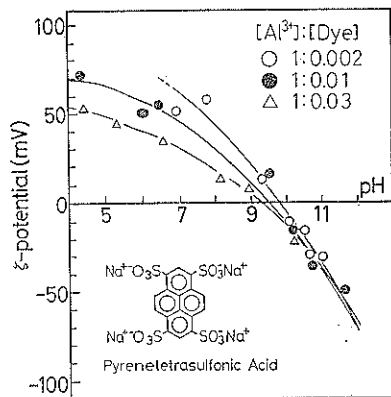


Fig. 1 ζ -potential of alumina sol as a function of concentration of TSPy added. The Al^{3+} concentration is $5.1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

以下の pH ではゾル粒子は正の荷電をもっており、負の荷電をもっている TSPy が吸着しゾル粒子表面を覆うので蛍光が消光し、ジータ電位が低下する。一方、等電点以上の pH ではゾル粒子は負の荷電を有し、TSPy が吸着から解放されるので蛍光が強くなり、それぞれの色素添加量の場合においてジータ電位がほぼ等しくなると考えられる。

R6G ドープ膜の吸収および蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。TX 100 および β -CD を添加せずに作成した

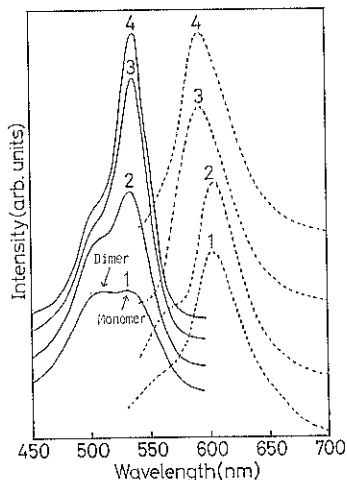


Fig. 2 Absorption (—) and fluorescence (···) spectra of Rhodamine 6G (1) in an alumina film alone, (2) in an alumina film containing 5% β -cyclodextrin by weight, (3) in an alumina film containing 5% β -cyclodextrin and 5% Triton X-100 by weight (10% in total) and (4) in an alumina film containing 5% Triton X-100 by weight. The dye concentration is 10^{-2} M for each sample.

R6G ドープ膜は、535 nm に単量体、495 nm に二量体の吸収をほぼ同程度の割合で示し、短波長側に肩ピークをもつ蛍光スペクトルを示した (Fig. 2 (1))。R6G はこの濃度では、水中でほとんど二量体のみの吸収を示し、約 560 nm 付近に蛍光を示し、R6G 分子の周りの極性が小さくなるほど蛍光ピーク波長が長波長側に移動する³⁾。このことから、長波長側の蛍光ピークは水よりも極性が小さいアルミナ網目に取り込まれた R6G に、短波長側のピークは取り込まれずに二量体のまま吸着している R6G によると思われる。このドープ膜を N_2 レーザーで励起しても発振は認められなかった。つぎにアルミナに対して TX 100 を 5 wt% 添加したところ、単量体のみの吸収を示した (Fig. 2 (4))。TX 100 が色素分子をミセル中に単量体として取り込んで単分子分散を促進していると思われる。なお、SDS または DTAB ミセル中に R6G は単量体として分散するとされている⁴⁾。蛍光スペクトルでは最大ピーク波長は短波長側にシフトして水溶液のそれに近い。これは R6G の周りの微視的環境が水に近くてアルミナ媒体の影響をあまり受けていないことを示す。

このドープ膜を N_2 レーザーで励起すると発振が認められた。Fig. 3 に発振レーザー強度の耐光性を示す。ショット数とともに出力低下をきたした。色素は光照射により励起一重項→励起三重項→エネルギー移動による一重項 O_2 分子生成→一重項 O_2 との反応による分解という形で劣化していくと考えられている⁵⁾。そこで劣化

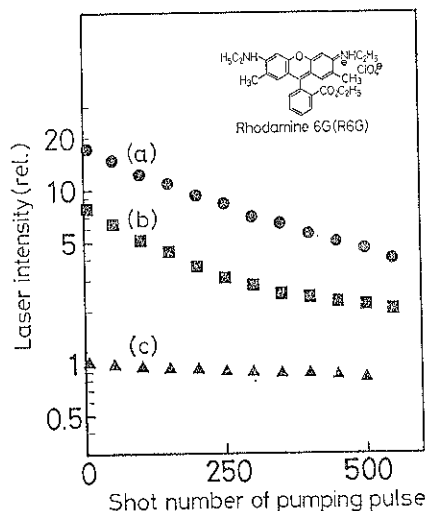


Fig. 3 Effect of shot number of pumping pulse on laser emission. (a) alumina film containing 5 wt% Triton X-100; (b) alumina film containing 5 wt% β -cyclodextrin and 5 wt% Triton X-100; (c) alumina film containing 5 wt% β -cyclodextrin.

を防ぐ方法として紫外線吸収剤や酸化防止剤が用いられる。しかし、強い励起光にさらされる固体色素レーザーではその効果があまり期待できない。そこで、サイクロデキストリンなどで、色素を包接することが考えられている。 β -CD はカチオン性色素であるメチレンブルーをよく包接し、耐光性を向上させることが報告されている⁶⁾。 β -CD 二分子が R 6 G 分子を両側から抱え込むようにして包接して、一重項 O_2 の作用を防いでいるとされている⁷⁾。 β -CD はまた、ローダミン B を包接単量化させ、蛍光収率を上昇させるとされている⁸⁾。そこで、 β -CD をアルミナに対して 5 wt% 添加した色素ドープ膜を作成した。吸収スペクトルでは二重体の吸収がわずかに見られるものの単量体の吸収が大部分となった (Fig. 2(2))。R 6 G 分子が β -CD に包接されて単量化が促進されると考えられる。蛍光スペクトルはアルミナ媒体のみの Fig. 2(1) に近い。R 6 G は完全に包接されておらず、一部露出した官能基が媒体の影響を受けているものと思われる。この包接色素ドープ膜を N_2 レーザー励起すると、Fig. 3(c) に示すように発振を起こし耐光性も大幅に改善された。しかし、出力は (a) に比べて初期出力で 1/20 程度に低下する。包接により一重項 O_2 との光反応が防止され、劣化がおさえられていると思われるが、前述のアルミナ媒体の影響を受けて発振効率が低下したと考えられる。そこで包接を維持したままアルミナ媒体の影響を小さくできないかと考えて、アルミナに対して TX 100 を 5 wt%、 β -CD を 5 wt% 加えて R 6 G ドープ膜を作成した。蛍光波長は TX 100 のみを添加した場合 (Fig. 2(4)) に近い。このことから R 6 G 分子は TX 100 ミセル中に取り込まれているか、あるいは

β -CD に包接されてさらに TX 100 ミセル中に取り込まれていると考えられる。その膜におけるレーザー出力および劣化は Fig. 3(b) に示すように、(a) と (c) の中間に近い値を示している。R 6 G を効率よく包接して媒体の影響を抑えることができれば、レーザー特性の向上が期待できるが、多少の出力低下はどうしても避けられない。励起受光面を一定ショット数ですらして用いれば、簡易レーザー素子として利用できると考えられる。また、アルミナ媒体はプラスチック媒体に比べて熱伝導性がよいので熱膨張などによる出射光の広がりには認められなかった。

本研究に対して、いろいろとご助言いただいた三菱電機(株)材料研究所、円満字公衛氏に対して感謝いたします。

文 献

- 1) 作花清夫：“ゾル-ゲル法の科学” (アグネ承風社, 1988).
- 2) Y. Kobayashi, Y. Imai and Y. Kurokawa: J. Mater. Sci. Lett. 7, 1148 (1988).
- 3) Z. Grauer, D. Aynir and S. Yariv: Can. J. Chem. 62, 1889 (1984).
- 4) K. Hayakawa, J. Ohta, T. Maeda, I. Satake and J. C. I. Kwak: Langmuir 3, 377 (1987).
- 5) 北尾梯次郎: 科学と工業 57, 3 (1983).
- 6) 円満字公衛, 安藤虎彦: 日本化学会誌 1989, 1078 (1989).
- 7) 円満字公衛, 高橋健造, 野村健次: 同上 1990, 797 (1990).
- 8) Y. Degani, I. Willner and Y. Haas: Chem. Phys. Lett. 104, 496 (1984).