



分子デザインにより 高機能な有機単結晶レーザーを実現

【概要説明】

有機 LED と比べてより高輝度な光源として、有機レーザー（*1）が注目されています。この中でも、単結晶状態の有機媒質を利用した有機単結晶レーザーは、再結晶などの溶液法を用いて容易に作製できるという利点を有しています。レーザー機能の発現には、誘導放出（*2）と光を閉じ込めて増幅させる共振器構造（*3）を同時に必要としますが、これらの性質を持つ分子は溶解性が低いことが多く、有機単結晶レーザーの作製には、高い固体発光性による誘導放出能の発現と高い溶解性による結晶化制御性の両方が必要でした。

高知工科大学の松尾 匠助教と林 正太郎教授、筑波大学数理物質系の佐々木史雄博士の研究グループは、ある程度高い固体発光性を示しながら、レーザー機能発現に縁遠いβ-シアノジスチルベンゼン（CDSB）という分子骨格に注目しました。有機合成分野でよく知られるターシャリーブチル（*t*Bu）という置換基を導入して ***t*BuC** という分子を設計したところ、従来の CDSB と比べ、単結晶状態での発光性と溶解性の両方が同時にかつ劇的に向上することを確認しました。***t*BuC** は、結晶自身が高い発光性を持つ共振器構造として機能し、CDSB では報告例がなかった単結晶レーザー機能を発現させました。

この成果は、2025 年 1 月 28 日、Advanced Optical Materials 誌（Wiley）に掲載されました。

【用語解説】

*1) 有機レーザー

有機化合物を媒質とするレーザー。分子デザインを変えることでレーザー波長を制御できるため、次世代の光源として注目されている。

*2) 誘導放出

高いエネルギー状態にある原子(分子)から放射された光が、別の高いエネルギー状態にある原子(分子)からの発光を誘発する現象。高い発光性を有する分子で発現しやすい。

*3) 共振器構造

光を反射させることで光の波を干渉させ、その効果によって光を増幅させる構造。

【研究の背景】

化学構造のデザインによって容易に波長を制御できる新規性のある光源として、有機レーザーが注目されています。これらの媒質として、ある程度高い固体発光性を示すCDSBの誘導体に関心を集めていました。しかし、これらは溶解性に乏しく、レーザー機能発現に至るほどには発光性がありませんでした。CDSB系分子での有機単結晶レーザーを実現するためには、溶解性を向上させることによって溶液法での結晶化を容易にし、共振器構造を備えた有機単結晶を作製する必要がありました。

【研究内容と成果】

CDSB分子の両端にtBu基を導入した新規化合物、**tBuC**を合成しました(図1(a))。室温下でのクロロホルムへの溶解度を調べると、CDSBでは1 mLあたり1.7 mgであったのに対し、**tBuC**では1 mLあたり17.7 mgと、溶解度を10倍以上高めました。有機単結晶レーザー作製に望ましい溶解性を向上させることができましたと言えます。

この高い溶解性を活かし、室温下にて様々な濃度で結晶作製を行うと、緑色蛍光を示す板状結晶(I型)と青色蛍光を示す針状結晶(II型)の2種類の結晶(結晶多形)が存在することを見出しました(図2(b))。発光性を評価する指標の一つである蛍光量子収率(Φ_{PL})を算出すると、I型では0.72(72%)、II型では0.91(91%)でした。II型結晶は、特に蛍光性に優れ、CDSB系分子の中で最高値の Φ_{PL} を示しました。結晶構造を見ると、tBu基のかさ高さが分子同士の密な集積を妨げており、その結果として、II型結晶で高い Φ_{PL} が発現しているものと解釈できます。

II型結晶は、高い蛍光量子収率を示していた上、レーザー発振に都合の良い1次元に伸びた結晶形状をしていたため、光励起による発光スペクトル測定を通してこの結晶のレーザー特性を調査しました。すると、低い励起エネルギー密度($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)ではなだらかな通常の蛍光スペクトルが見られたのに対し、励起エネルギー密度の上昇によって発光スペクトルの急激な強度増大と狭線化が見られました(図1(c))。この高エネルギー励起下での発光スペクトルを高波長分解によってスペクトルを測定すると、等間隔に鋭さをもったパターンが表れており、結晶自身が光を効率よく閉じ込める共振器として機能していることを示していました(図1(d))。図1(d)の挿入写真のように、レーザー発振下での結晶の蛍光像を見ると、結晶端2箇所から強く光を放射している様子が見られ、良質な結晶

性が共振器機能を担保していると考えられます。これらの結果は、**tBuC** のⅡ型結晶がレーザー機能を有することを表しています。

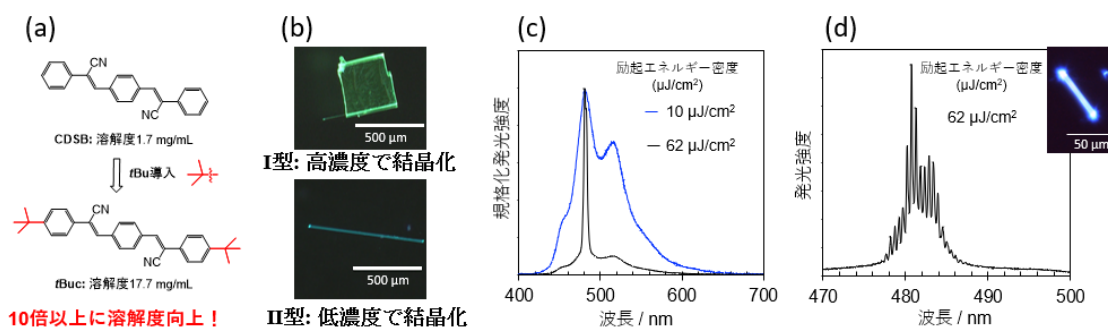


図 1 (a) 本論文での分子デザイン
 (b) 得られた結晶の蛍光顕微鏡像
 (c) 発光スペクトルの励起エネルギー密度依存性
 (d) Ⅱ型結晶から得られたレーザー発振スペクトル。挿入写真は、レーザー発振下での結晶の蛍光像。

【今後の展開】

tBu は有機化学ではありふれた官能基ですが、機能性材料の開拓にはほとんど用いられていませんでした。本研究は、tBu を導入するという分子デザイン戦略が結晶材料において発光性・溶解性を同時に向上させることが可能であることを示しています。様々な分子骨格に本デザイン方法を適用することで、有機レーザーを中心に、溶液法による高輝度デバイス作製に向けた広範な材料開発が期待できます。

【研究資金】

本研究は、JST 創発的研究支援事業 JPMJFR211W、日本学術振興会科学研究費補助金 (17H05171、22K14671)、公益財団法人 池谷科学技術振興財団の支援を受けて行われました。

【論文情報】

タイトル: Cyano-Substituted Distyrylbenzene Derivative for Laser Media: High Solid-State Luminescence and Processabilities by *Tert*-Butyl Appending Design. (レーザー媒質に向けたシアノ基置換したジスチリルベン

ゼン誘導体：ターシャリーブチル基導入デザインによる高い固体発光性とプロセス性)

著 者：Takumi Matsuo, Soichiro Azuma, Mahiro Nakabayashi, Fumio Sasaki, Shotaro Hayashi

掲載誌：Advanced Optical Materials

公開日：2025 年 1 月 28 日

D O I: <https://doi.org/10.1002/adom.202402701>

【研究に関するお問い合わせ先】

高知工科大学 理工学群 教授 林 正太郎

TEL：0887-57-2516

E-mail：hayashi.shotaro@kochi-tech.ac.jp

【広報に関するお問い合わせ先】

●高知工科大学 広報課

TEL：0887-53-1080

E-mail：kouhou@ml.kochi-tech.ac.jp

●筑波大学 広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp