明るい環境でより鮮やかに着色する有機材料の開発

東京工業大学大学院理工学研究科

平田 修造

We show that hydroxyl steroidal matrices embedding properly designed aromatic molecules as acceptors and transition-metal complexes as donors exhibit high RSA on exposure to weak incoherent light at room temperature and in air. Accumulation by photosensitization of long-lived room-temperature triplet excitons in acceptors with a large triplet–triplet absorption coefficient allows a nonlinear increase in absorbance also under low-power irradiation conditions. As a consequence, continuous exposure to weak light significantly decreases the transmittance of thin films fabricated with these compounds. These optical limiting properties may be used to protect eyes and light sensors from exposure to intense radiation generated by incoherent sources and for other light-absorption applications that have not been realized with conventional RSA materials.

1. 緒 言

非線形吸収現象とは、材料に入射する光の強度が変化す ると材料の吸収効率が変化する現象のことを指す¹⁾。これ までにカーボンブラック^{2,3)}、フラーレン^{4,5)}、金属フタロ シアニン⁶⁻⁸⁾、カーボンナノチューブ⁹⁻¹³⁾、金属ポルフィリ ン¹⁴⁻¹⁶⁾、共役系高分子^{17,18)}、半導体ナノ粒子¹⁹⁻²²⁾、金属 ナノワイヤー²³⁾、白金ビスアセチリド²⁴⁻²⁷⁾、グラフェン²⁸⁻³³⁾ などで大きな非線形吸収特性を示す分子や材料が報告され てきた。しかし、従来このような非線形吸収現象は大型で 高額なレーザーからの強いパルス光によってのみ瞬間的に 生じる現象であった²⁷⁾。それゆえ、このような材料の用 途は一部の研究室の光学的用途に限定され、一般消費者に 広く使われてこなかった。もし太陽光や発光ダイオードの ような弱い非コヒーレントな連続光からの光照射で大きな 非線形吸収現象が生じる材料が開発されれば、そのような 材料は一般消費者が広くその機能を扱うことができるよう になる。例えば、太陽光などの白色光の照射強度が増加す ると、吸収効率が上昇するような材料が構築できれば、室 内では発色が目立たないが、外の日差しが強い環境では色 が濃くなるような材料の構築となる。このような材料は新 しい色剤としての可能性を秘めている。

我々はこれまでの研究でヒドロキシステロイドに軽原素 のみからなる平面性芳香族化合物をゲストとしてドープす ると、ゲストの励起三重項状態(T₁)の寿命が通常の1000 倍以上の1秒以上にまで増加することを見出している^{34,35)}。



Large nonlinear absorption under weak continuous incoherent light

Shuzo Hirata

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology このホストゲスト材料では、ゲストに対しての励起光の照 射強度を強めていくと、ゲストのT₁の寿命が長いために、 ゲストのT₁が材料中に蓄積されていくと考えられる。も しこのゲストのT₁状態が基底状態よりも大きな吸光係数 を示せば、照射強度の増加とともに吸収効率が増加すると 考えられる。

本課題では室内のような弱い白色光下で薄い着色状態を 示し、日差しの強い太陽光下(10 mW/cm²)では瞬時にそ の色が濃くなり、再び弱い白色光に戻った際に数秒で薄い 色の状態に戻る素材の開発を目的とした。

2. 実 験

非コヒーレント光照射下での励起子の蓄積を確認するための実験

まずヒドロキシステロイドに芳香族ゲストをドープした 材料に関して、ゲストが吸収する波長の弱い光を照射した 場合に、ゲストの三重項励起子が蓄積されるのかを確認す るために以下の実験を行った。

図1に用いた芳香族ゲストおよびヒドロキシステロイド の構造を示す。本実験では0.3 wt%の芳香族ゲストをヒド ロキシステロイドの1つであるβ-estradiolにドープした ホストゲスト材料を作成した。具体的には図1に示す構造 の芳香族ゲストを200℃で融解したβ-estradiolに入れ、溶



図 1 三重項励起子の蓄積の確認のために用いた材料の構造式 (a) ゲスト分子 (b) ホスト分子

解させた後、その融液をガラス基板上に滴下し、もう一枚 のガラス基板と挟みこみ、その後室温まで急冷することで、 2枚のガラス基板の間に非晶状態のホストゲスト材料の薄 膜が挟まれた状態の試料を得た。図1のG1をゲストとし て用いたサンプルをサンプルA、G2をゲストとして用い たサンプルをサンプルBとする。

次に、図2に示す測定系を用いてサンプルAもしくはサ ンプルBに励起光を照射する時(図2(a))と照射しない時 (図2(b))の可視光境域の透過率を測定した。この際励起 光の照射パワーを変化させ、それぞれに対して試料の可視 域の透過率を測定した。

2.2. 非線形吸収特性を確認するための実験

非線形吸収機能を構築するために、図3(a)に示すようにドナー(D)とアクセプター(A)をゲストとして β-estradiolにドープした材料を提案した。その材料中に用いた化合物の構造を示す。本実験では1wt%のDと5wt% のAをヒドロキシステロイドの1つであるβ-estradiolに



図 2 三重項励起子の蓄積の確認のために用いた評価光学系の 模式図 (a)励起光を照射しない時 (b)励起光を照射した時



図3 用いた材料の概要(a)および D と A の化学構造(b)

ドープしたホストゲスト材料を作成した。具体的には図 3(b)に示す構造のDとAをそれぞれ200℃で融解した β-estradiolに入れ、溶解させた後、室温まで急冷すること で、非晶状態のホストゲスト材料の粉末を得た。

次に図4(a)に示す測定システムを構築し、上記ホスト ゲスト材料の粉末を積分球に入れて、拡散反射法により吸 光度を測定した。まずキセノンランプからの光に含まれる 紫外線をロングパスフィルターでカットし、白色光のみを 積分球中の材料粉末に絞って照射し、材料粉末から反射さ れた光を積分球で拡散させて検出器であるCCDに入れて 検出した。次に、材料を入れずに同様の測定を行いべー スとなる反射光を測定した。この2つの差を考えることで、 材料の吸光度を算出した。

次に上記材料の薄膜を2枚のガラス基板中で挟み込ん だ素子を作製した。その薄膜を図4(b)の光学系にセット し、半導体レーザーからの 405 nm の光をその薄膜に照射 し、その強度をNDフィルターで増加させながら薄膜の透 過率を測定した。またその際の吸収スペクトルの変化を重 水素キセノンランプとCCDにより測定した。

3. 結果

3.1. 弱い光照射下のβ-estradiol中の単一の芳香 族ゲストの三重項励起子の蓄積の確認

図5には図1中のG1およびG2のβ-estradiol中での吸 収スペクトルおよび三重項励起子の吸収スペクトルを示す。 G1およびG2は405nmの光を吸収する。吸収した後最低 励起一重項状態(S₁)から最低励起三重項状態(T₁)への項間 交差を経て三重項励起子が形成されると、可視域全体に吸 収が生まれる。

図6の上段は405 nmの光を1W/cm²の光強度でサン



図4 拡散反射法による材料の吸収評価法の測定系(a)と材料 薄膜の透過率の照射光強度依存性の評価系(b)



図 5 サンプル A および B 中の G1 および G2 の吸収スペクト ル(上段)および三重項励起子の吸収スペクトル(下段)



図 6 サンプルA および B に対して 405 nm の光を照射する前後 における透過率(上段)および吸光度(下段)の波長依存性

プルAもしくはBへ照射した時のサンプルAおよびBの透 過率の変化である。405 nmの励起光の照射により可視域 の透過率が大きく減少した。図6の下段は上段の透過率変 化からランバートベールの法則に基づいて吸光度を算出し た場合の結果である。図6の下段の吸収スペクトルの形状 は、図5の三重項励起子の吸収スペクトルの形状と類似す るため、405 nmの光照射とともにサンプルAもしくはサ ンプルBに三重項励起子が蓄積され、その三重項励起子が 可視域に新しい吸収を示していると考えられる。

図7は405nmの光を照射した時のサンプルBの透過率 変化(緑色)およびG2のりん光強度変化(赤色)を測定した 結果である。405nmの光照射が停止した直後の透過率が 基の値に戻る挙動は、G2のりん光の減衰と同期している ことから、サンプルBに関しては405nmの光照射ととも にG2の三重項励起子が材料中にと蓄積され、それにより 透過率が減少していることが裏付けられた。









図8 非コヒーレント光に応答する非線形吸収材料の非線形吸 収特性

非共役系の剛直なホスト中に平面性芳香族をドープすると 1W/cm²以下の弱い光でも十分三重項励起子を蓄積させ ることが可能であることが確認された。

S. 2. ドナー分子とアクセプター分子からなる材料に おける非線形吸収機能の確認

図8は、1 wt%のD1をDとして、5 wt%のA1をAとして、 β -estradiolホストに分散させた材料(材料1)の粉末の吸光 度と照射された白色光強度の関係である。材料1の粉末は 白色光の強度が弱い時(0.1 mW/cm²)は400から450 nmに かけて弱い吸収を示し、青い光がわずかに吸収されるため に薄い黄色に見える(図8の(I)の写真)。一方で白色光の 強度の増加とともに400から450 nmにかけての吸光度が 大きく増加した(図8の(II)→(IV))。この状態では白色光 に含まれる青色領域の光のみ強く材料に吸収されるように なるため、吸収されずに反射された光の色調である橙色の 色調が強くなっていく(図8の(II)→(IV)の写真)。

4. 考察

図9の上段はD1とA1の基底状態およびT₁状態の吸収 スペクトルである。また図9の下段はD1とA1のりん光 スペクトルである。

図10は図9の光学スペクトルから考察される材料1の 非線形吸収のメカニズムを説明するための図である。A1 は紫外域のみの吸収しか示さない(図9上段)ので、可視光 が材料中に照射されると可視光はD1にのみ吸収される(図 10(a)の①)。次に、D1は重原子を有しているため重原子 効果が強く働き、S₁からT₁への100%の項間交差が生じ る(図10(a)の②)。そして、A1はD1よりも低いT₁エネ



図9 D1とA1の吸収スペクトル(上段)とりん光スペクトル (下段)

ルギーを有する (図9の下段) ため、DのT₁からAのT₁へ エネルギー移動が生じ(図10(a)の③)AのT₁が形成される。 Aは平面性が高く軽元素のみからなる芳香族化合物である ため、ヒドロキシステロイド中では1秒以上の長いτを有 する。それゆえ、Aの三重項励起子が材料中に蓄積されて いく(図10(b))。このAの三重項励起子は、T₁からT_n状 態への新たな吸収を示すようになるが、その吸光係数は非 常に大きい(図10(a)の④、図4の上段)。結果的に可視 光の照射光強度の増加とともに青色領域の材料の吸光度が 増加し、青色の光が材料から反射しにくくなることで橙色 が濃くなっていく。

このような非晶の光学材料のシステムは、日差しの強い 時のみ色が濃くなるような色材などへ応用できる可能性が ある(図11の(i))。通常白色光が強い場合は、照り返しの 光が強くなるため白身がかった色調に見える場合が多い。 本材料を用いると日差しの強い時は、色が自動的に濃くな るため、暗い環境や明るい環境の両者に対してはっきりと 色合いを出すことが要求される応用に有効であると考えら



図 10 非線形吸収メカニズムの説明 (a) エネルギーダイアグラムによる説明 (b) A の励起子蓄積の様子の イラストレーションによる説明



図11 非線形吸収材料の応用の展望

れる。

またこのような色材が塗られた紙は、室内の弱い光では 文字などを自然に目視することが可能である一方で、スキ ャナで取り込む際のスキャナの強い白色光により瞬時に色 づくと考えられる(図11(ii))。このような現象により取 り込まれた画像のコントラストが低下するため、高解像度 のデータ取り込みを防ぐことが必要とされる応用に好適と 考えられる。それゆえ、本材料は紙幣、パスポートそして 機密文書の偽造防止などに有効である可能性がある。

また本材料からなる薄膜は非晶性のため光散乱が生じず、 ガラスに用いると日差しが強い時のみ吸光度が増加するこ とでサングラスのようになり、エネルギーを用いないで動 作するスマートウィンドウ(図11 (iv))などへの応用が期 待される。またこのような特徴はレーザーポインターから 目を守るような用途(図11 (iii))への展開も可能である。

例えば図12はさまざまな材料(材料1から4)をガラス 板で挟み込んだ薄膜を作製し、その薄膜に青色や緑色の光 を強度を変化させて照射した時の、調光特性の結果であ る。材料1から4では1wt%のDと5wt%のAをヒドロキ システロイドの1つであるβ-estradiol中にドープしたも のである。これらの薄膜は1mW/cm²以下の弱い光強度で は60%の透過率を示すが、光照射強度(I_0)の増加とともに 透過率は減少し、 I_0 =100 mW/cm²では明確に減少し、さ らに I_0 =1 W/cm²では大きな低下を示した。このように mW/cm²領域の非コヒーレント光下での調光特性が確認 された。また、適切なDとAの組み合わせを用いること により、青色領域から緑色領域の光に対する大きな調光特



図 12 非線形吸収材料の薄膜からなるガラスの調光特性.材 料 1 から 4 は 1 wt% の D と 5 wt% の A が β-estradiol 中に ドープされた薄膜である。材料 1 : D=D1, A=A1, 材料 2 : D=D1, A=A2, 材料 3 : D=D2, A=A3, 材料 4 : D=D3, A=A4

性を得た。

図13は405nmの光の照射強度を増加させた時に材料1 からなる薄膜において観測される吸収スペクトルや吸光 度の変化である。図13(a)に示す通り、照射光強度を10 mW/cm²から100 mW/cm²まで照射強度を増加させると、 400 nmから550 nmまで吸収が増加する。この増加したス ペクトルの形状は照射光強度に依存せず、その形状は図8 の上段のA1のT1の吸収スペクトルに類似している。そ れゆえ、白色光に含まれる青色光の強度の増加とともに A1のT₁が材料中で蓄積されていくことで非線形吸収特性 が発現していることがわかる。また、図13(b)は時間0 - 2 秒までは弱い 405 nm の青色光を照射し、時間 2 秒の 時に瞬間的に強い405 nmの光に切り替え、時間6.8 秒の 時に再び弱い405 nmの光に切り替えた場合の405 nmの 吸光度の変化である。時間2秒で強い光を照射すると、照 射強度を強くするほど吸光度が増加していることがわかる。 図13(c)は時間6.8秒を最初の時間とした場合の吸光度の 減衰とりん光強度の減衰の結果である。吸収の減衰の時 定数がA1のりん光の減衰の時定数と同様であることから、 A1の蓄積により吸光度の増加が生じていることが裏付け られる。A1は青色光を吸収しないことからも、D1からの 三重項三重項(TT)エネルギー移動により、A1のT」が形 成されていることがわかる。

非線形吸収が図10のメカニズムに基づいて生じる場合、 材料薄膜の透過率変化は理論的に以下の式1で表される。

 $\log(T(I_0)/T(0)) = \log T(0)\sigma_{34}(\lambda)\Phi_{\mathrm{T}}\tau\Phi_{\mathrm{S}}(I_0)I_0 \qquad (\not \mathrm{T}_1)$

ここで、 I_0 は光の入射光強度、T(0)は I_0 が弱い時の薄膜 の透過率、T(0)は照射光強度が I_0 の時の透過率、 $\sigma_{34}(\lambda)$ は波長 λ における A の TT 吸収の吸光係数、 Φ_T は D から A への TT エネルギー移動の効率、 τ は A の T₁の寿命、 Φ_S (I_0)は照射光強度が I_0 の時の薄膜の膜厚方向での光の減衰 や照射光強度による励起子蓄積のアニヒレーションの補正 因子である。

材料5-9からなる薄膜を新たに作製し上記理論式の 検証を行った。材料5-9は1wt%のDと3wt%のAが β-estradiol中にドープされた薄膜であり、どのDとAを 用いたかを表1に示した。また表1には、各々の材料の式 1中に含まれるさまざまな物理因子の値も示す。

図14は材料5-9からなる薄膜に対しての透過率と照 射光強度の関係の実験値(プロット)および表1のデータを 式1に代入することで得られた計算値(破線)を比較したも のである。実験値は理論値といい一致を示した。このこと から、光強度に基づく薄膜の透過率の減少は、図10のメ カニズムに基づき、AのT₁の蓄積により生じていること が裏付けられた。

式1より、照射光強度が弱い時の透過率が同じ場合、大 きな透過率の減少(大きな非線形吸収)を得るためには、A



図 13 材料 1 からなる薄膜の非線形吸収特性の詳細

(a) 異なる強度の 405 nm の光が薄膜に照射された時の定常状態における吸光度変化

(b) 異なる強度の 405 nm の光が薄膜に照射された時の吸光度の時間変化

(c) 405 nm の照射光が停止された直後の薄膜の吸光度変化 (i) とりん光強度変化 (ii)

| 材料 | λ (nm) | D | А | C _d ^{*1} (wt%) | C_a^{*2} | ${\pmb \Phi}_{ m T}$ | τ (秒) | $\sigma_{34} (\lambda) \ (10^3 { m cm}^{-1} { m M}^{-1})$ | T (0) (wt%) |
|----|-----------|----|----|---------------------------------------|------------|----------------------|----------|---|----------------|
| 5 | 405 | D1 | A1 | 1.0 | 3.0 | 0.25 | 1.65 | 15 | 28 |
| 6 | 405 | D1 | A6 | 1.0 | 3.0 | 0.27 | 2.77 | 3.4 | 30 |
| 7 | 405 | D1 | A7 | 1.0 | 3.0 | 0.25 | 0.49 | 16 | 30 |
| 8 | 405 | D1 | A8 | 1.0 | 3.0 | 0.25 | 0.04 | 17 | 30 |
| 9 | 405 | D4 | A1 | 1.0 | 3.0 | 0.22 | 1.38 | 15 | 30 |

表1 各材料の光物理パラメーターのまとめ

*1:β-estradiol中のDの濃度

*2:β-estradiol中のAの濃度



図 14 材料 5-9 の薄膜の透過率と 405 nm の照射光強度との関係 シンボル:実験値 破線:式1による計算値

の T_1 の吸収の吸光係数が大きいこと、DからAの三重項 三重項エネルギー移動の効率が大きいこと、そしてAの T_1 の寿命が長いことが重要になることが確認された。

5. 結 論

本実験では弱い白色光下で薄い着色状態を示し、日差し の強い太陽光下(10mW/cm²)では瞬時にその色が濃くな り、再び弱い白色光に戻った際に数秒で薄い色の状態に戻 る素材の開発を目的とした。

芳香族化合物を非晶ヒドロキシステロイドにドープした 材料においては、1W/cm²の励起光の光照射により、効率 よく芳香族化合物の三重項励起子が材料中に蓄積され、そ れにより大きな透過率の変調が生じることが確認された。 このような成果は、サポート光により可視光の透過率を 任意に変調することが可能な光学素子へ応用可能と考え られる。このような1W/cm²の光照射による十分な濃度 の励起子の蓄積はこれまでに類がないため、その成果は Advanced Optical Materialsに採択されている³⁶⁾ (論文の 謝辞の項に貴財団からの助成を受けた旨を記載した)。

さらに金属錯体からなるDと軽元素のみの平面性芳香族 からなるAを非晶ヒドロキシステロイドにドープした材 料は、mW/cm²クラスの白色光の照射下で、照射光強度 の増加とともに吸光度が増加する非線形吸収機能を示した。 その現象は、DからAへの三重項光増感によりAの室温 長寿命三重項励起子が材料中に蓄積されていくことに由来 している。さまざまなDとAの組み合わせを検討した結 果、青色領域から緑色領域の吸光度が増加する材料の構築 に成功した。このような非コヒーレント光によって生じる 非線形吸収機能はこれまでに類がない。本成果はNature Materialsに2014年9月7日にpublishされた³⁷⁾(論文の 謝辞の項に貴財団からの助成を受けた旨を記載した)。ま た本成果はNature Materialsのnews & views³⁸⁾ や米国化 学協会のNoteworthy Chemistry³⁹⁾で取り上げられた。現 在はまだ大きな吸光度の増加を得るためには100mW/cm² 以上の照射光強度を必要とするため、太陽光で大きな非線 形吸収機能を得るためには今後照射光強度の閾値を1/10 以下に下げていくことが重要になる。現在さまざまなアプ ローチから閾値を下げる試みに挑戦中である。

(引用文献)

- Perry JW,: Organic and metal-containing reversible saturable absorbers for optical limiters, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, 13, 813-840, 1997.
- Mansour K, Soileau MJ, Van Stryland EW,: Nonlinear optical properties of carbon-black suspension (ink), *J. Opt. Soc. Am. B*, 9, 1100–1109, 1992.
- Nashold KM, Walter DP,: Investigation of optical limiting mechanism in carbon particle suspensions and fullerene solutions, *J. Opt. Soc. Am. B*, 12, 1228–1237, 1995.
- 4) Tutt LW, Kost A,: Optical limiting performance of

C60 and C70 solutions, Nature, 356, 225-226, 1992.

- Chi SH, Hales JM, Cozzuol M, Ochoa C, Fitzpatrick M, Perry JW,: Conjugated polymer-fullerene blend with strong optical limiting in the near-infrared, *Opt. Express*, 17, 22062–22072, 2009.
- 6) Perry JW, Mansour K, Lee YISS, Wu -LXL, Bedworth PV, Chen TC, Ng D, Marder SR, Miles P, Wada T, Tian M, Sasabe H,: Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response, *Science*, 273, 1533-1536, 1996.
- Perry JW, Mansour K, Marder SR, Perry KJ, Alvarez D, Choong I.: Enhanced reversible saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines, *Opt. Lett.*, 19, 625–627, 1994.
- de la Torre G, Vazquez P, Agullo-Lopez F, Torres T,: Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds, *Chem. Rev.*, 104, 3723-3750, 2004.
- Tang BZ, Xu H.: Preparation, alignment, and optical properties of soluble poly(phenylacetylene)-wrapped carbon nanotubes, *Macromolecules*, 32, 2569-2576, 1999.
- 10) Chen P, Wu X, Sun X, Lin J, Ji W, Tan KL: Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 2548–2551, 1999.
- Vivien L, Anglaret E, Riehl D, Bacou F, Journet C, Goze C, Andrieux M, Brunet M, Lafonta F, Bernier P, Hache F,: Single-wall carbon nanotubes for optical limiting, *Chem. Phys. Lett.*, 307, 317–319, 1999.
- 12) Riggs JE, Walker DB, Carroll DL., Sun YP,: Optical limiting properties of suspended and solubilized carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, 104, 7071–7076, 2000.
- 13) Sun X, Yu RQ, Xu GQ, Hor TSA, Jia W,: Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3632, 1998.
- 14) McEwan K, Lewis K, Yang GY, Chng LL, Lee YW, Lau WP, Lai KS, Synthesis, characterization, and nonlinear optical study of metalloporphyrins, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 863–867, 2003.
- Senge MO, Fazekas M, Notaras EGA, Blau WJ, Zawadzka M, Locos OB, Mhuircheartaigh EMN,: Nonlinear optical properties of porphyrins, *Adv. Mater.*, 19, 2737–2774, 2007.
- 16) Hales JM, Cozzuol M, Screen TEO, Anderson HL, Perry JW,: Metalloporphyrin polymer with temporally agile, broadband nonlinear absorption for optical limiting in the near infrared, *Opt. Express*, 17, 18478-

18488, 2009.

- Vijaya R, Murti YVGS, Vijayaraj TA, Sundararajan G.: Opticl nonlinearities in substituted conjugated polymers, *Opt. Quant. Electron.*, 25, 723–731, 1993.
- 18) Zhou GJ, Wong WY, Dongmei C, Cheng Y.: Large optical-limiting response in some solution-processable polyplatinaynes, *Chem. Mater.*, 17, 5209–5217, 2005.
- 19) Francois L, Mostafavi M, Belloni J, Delouis JF, Delaire J, Feneyrolu P,: Optical limitation induced by gold clusters, Size effect, *J. Phys. Chem. B*, 104, 6133– 6137, 2000.
- 20) Sun YP, Riggs JE, Rollins HW, Guduru R,: Strong optical limiting of silver-containing nanocrystalline particles in stable suspensions, *J. Phys. Chem. B*, 103, 77-82, 1999.
- 21) Jia WF, Douglas EP, Guo FG, Sun WF,: Optical limiting of semiconductor nanoparticles for nanosecond laser pulses, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 6326-6328, 2004.
- 22) Venkatram N, Rao DN, Akundi MA.: Nonlinear absorption, scattering and optical limiting studies of CdS nanoparticles, *Opt. Express.*, 13, 867–872, 2005.
- 23) Pan H, Chen WZ, Feng YP, Ji W, Lin JY,: Optical limiting properties of metal nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 223106, 2006.
- 24) Zhou GJ, Wong WY, Lin Z, Ye C, White metallopolyynes for optical limiting/transparency trade-off optimization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 6189-6193, 2006.
- 25) Zhou GJ, Wong WY, Poon YC, Lin Z.: Optical Power Limiters Based on Colorless Di-, Oligo-, and Polymetallaynes: Highly Transparent Materials for Eye Protection Devices, *Adv. Funct. Mater.*, 17, 963-975, 2007.
- 26) Zhou GJ, Wong WY, Poon SY, Ye C, Lin Z,: Symmetric versus unsymmetric platinum (II) bis(aryleneethynylene)s with distinct electronic structures for optical power limiting/optical transparency trade-off optimization, Adv. Funct. Mater., 19, 531-544, 2009.
- 27) Zhou, GJ, Wong WY,: Organometallic acetylides of Pt^{II}, Au^I and Hg^{II} as new generation optical power limiting materials, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2541-2566, 2011.
- 28) Xu Y, Zhang X, Wang Y, Tian J, Huang Y, Ma Y, Zhang X, Chen YA,: Graphene hydrid material covalently functionalized with porphyrin: synthesis and optical limiting property, *Adv. Mater.*, 21, 1275–1279, 2009.
- 29) Wang J, Hernandez Y, Lotya M, Coleman JN, Blau

WJ,: Broad nonlinear optical response of graphene dispersions, *Adv. Mater.*, 21, 2430–2435, 2009.

- 30) Zhao B, Cao B, Zhou D, Li D, Zhao W.: Nonlinear optical transmission of nanographene and its composites, J. Phys. Chem. C, 114, 12517–12523, 2010.
- 31) Feng M, Zhan H, Chen Y,: Nonlinear optical and optical limiting properties of grapheme families, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 033107, 2010.
- 32) Lim GK, Chen ZL, Clark J, Goh RGS, Ng WH, Tan HW, Friend RH, Ho PKH, Chua LL,: Giant broadband nonlinear optical absorption response in dispersed graphene single sheets, *Nat. Photon.*, 5, 554–560, 2011.
- 33) Xu X, Ou D, Luo X, Chen J, Lu J, Zhan H, Dong Y, Qin J, Li Z,: Water-soluble graphene sheets with large optical limiting response via non-covalent functionalization with polyacetylenes, *J. Mater. Chem.*, 22, 22624-22630, 2012.
- 34) Hirata S, Totani K, Zhang J, Yamashita T, Kaji H, Marder SR, Watanabe T, Adachi C,: Efficient persistent room temperature phosphorescence in organic

amorphous materials under ambient conditions, *Adv. Funct. Mater.*, 23, 3386–3397, 2013.

- 35) Hirata S, Totani K, Kaji H, Vacha M, Watanabe T, Adachi C,: Reversible thermal recording media using time-dependent persistent room temperature phosphorescence, *Adv. Opt. Mater.*, 1, 483-488, 2013.
- 36) Hirata, S; Vacha, M. Large Transmittance Change Induced by Exciton Accumulation under Weak Continuous Photoexcitation. Adv. Opt. Mater. doi: 10.1002/adom.201500378.
- 37) Hirata S, Totani K, Yamashita T, Adachi C, Vacha M,: Large reverse saturable absorption under weak continuous incoherent light, *Nat. Mater.*, 13, 938–946, 2014.
- 38) Qin A, Tang BZ,: Nonlinear optics: Modulating optical power, News & Views, Nat. Mater., 13, 917–918, 2014.
- 39) http://www.acs.org/content/acs/en/noteworthychemistry/2014-archive/october-27.html#nc3, *Noteworthy Chemistry*, 2014, Oct. 27.