

共役系高分子マイクロ球体からの“ささやきの回廊”発光を初めて観測
～新しい有機フォトニクス材料の発見～

研究成果のポイント

1. 共役系高分子が自己組織的に形成するマイクロ球体1粒子からの共鳴発光現象の観測に初めて成功しました。
2. 高屈折媒体である共役系高分子の球体内部に光を閉じ込めることにより、発光が増強されることが確認されました。
3. このマイクロ球体は、新しい有機フォトニクス材料(発光するマイクロ共振器)として、レーザー発振素子などへの応用が期待されます。

国立大学法人筑波大学 数理物質科学研究科 田畑 颯一(博士前期課程2年)と数理物質系 山本 洋平准教授らは、同 神原 貴樹教授、桑原 純平講師、デュースブルグエッセン大学(ドイツ)物理学科 アクセル ロルケ教授らと共同で、共役系高分子^{※1}の自己組織化^{※2}により形成されるマイクロ球体1粒子から、“ささやきの回廊”^{※3}(Whispering Gallery Mode, WGM)発光と呼ばれる共鳴発光現象を観測しました。これは、微小な高分子の球体がマイクロサイズの光共振器^{※4}として作用することを意味しており、新しい有機レーザー素子^{※5}の開発などにつながる発見です。

光を共振器内部に閉じ込めることは、光の増幅やレーザー発振を実現するために重要であり、これまでに様々な共振器が考案されています。本研究グループは、共役系高分子が自己組織化してマイクロ球体を形成することによって、高分子から生じる発光が球体内部に閉じ込められて共鳴発光を示すことを発見しました。このような発光は、WGM発光と呼ばれ、これまでに、無機材料からなるマイクロ球体、蛍光色素を添加した高分子や液晶球体などからの観測が報告されていましたが、発光性を有する高分子そのものから形成した球体によるWGM発光現象が観測されたのは、今回が初めてです。この球体は、“発光特性を併せもつマイクロ共振器”として機能する新しい材料です。また、作製プロセスが簡便という点も応用展開において重要です。さらに、球体自体が導電性を有することから、今後、電界発光(EL)素子^{※6}としての応用も期待できます。

本研究成果は、2014年7月31日付「*Scientific Reports*」で公開される予定です。

* 本研究は、日本学術振興会科研費若手研究A「発光性および強誘電性ポリマーナノ粒子による新しいフォトニック結晶の構築」(研究代表者:山本 洋平、研究期間:平成25～28年度)、文部科学省科研費新学術領域人工光合成「生体分子による新しい光電変換系の構築」(研究代表者:山本 洋平、研究期間:平成25～26年度)、新エネルギー・産業技術総合開発機構 先導的産業技術創出事業費助成金(若手研究 Grant)「有機薄膜太陽電池用素材の製造コスト低減と高純度化を達成する重縮合反応の開発」(研究代表者:桑原 純平、研究期間:平成23～27年度)、筑波大学・ドイツ学術交流会パートナーシッププログラム「革新的ナノサイエンスのための日独連携」(研究代表者:中村 潤児、研究期間:平成25～27年度)によって実施されました。

研究の背景

光を共振器内部に閉じ込めることは、光の増幅やレーザー発振を実現するために重要です。これまでに、発光媒体を鏡面で挟んだFabry-Pérot共振器やフォトニック結晶、マイクロ構造体(球体、ディスク)など、様々な共振器構造が考案されています。この中で、高屈折率媒体からなるマイクロ球体やマイクロディスクに導入した光や、構造体内部で発生した光を、構造体と外部との界面での全反射により内部に閉じ込めることで発生する共鳴発光は、Whispering Gallery Mode(WGM, ささやきの回廊、図1)発光と呼ばれています。WGM発光はレーザー発振につながる可能性があることから、これに関する研究が活発に行われており、無機材料からなるマイクロ球体やマイクロディスク、蛍光色素を添加した高分子や液晶球体、液滴などからのWGM発光およびレーザー発振に関する研究が報告されています。

本研究グループはこれまでに、共役系高分子の自己組織化による分子集合体形成に関する研究を進めてきました。その中で、いくつかの共役系高分子が、特定の条件下において形状が非常に整った球状構造体を自発的に形成することを報告しました^[1,2]。また、これらの球状構造体は、光照射により発生した電荷キャリア^{注7}が異常に長寿命化するなど、特異な光特性を有することも見出しています。

研究内容と成果

本研究では、フルオレンやピチオフェンなどの分子部位が交互に連結して形成する共役系高分子1-4(図2a-d)から形成したマイクロ球体1粒子に対しレーザー光を照射し、1粒子からの発光特性を計測しました。その結果、これらの球体から鋭い周期的な発光ピークが、ブロードな発光スペクトルに重なって出現することを発見しました(図2i-l)。発光ピークの間隔が球体の直径に対し系統的に変化すること(図2i-l)、球体の端部分を光励起したときのみ鋭い発光ピークが観測されること(図3)などの特徴から、これらの発光はWGM発光であることを明らかにしました。球体内部で発生した光が球体と外部(空気)との大きな屈折率差によって球体内部に閉じ込められ、最大円周を周回する際に光の位相が一致する波長において共鳴を起こし、鋭い発光ピークが現れたと考えられます。このような発光ピークは、これらの高分子から作製した薄膜や溶液では観測されず、球状構造体を形成することによって発現する特異な現象です。有機・高分子材料において、蛍光色素を添加せずに単一の化合物から形成した球体によるWGM発光は報告されておらず、共役系高分子の新しい物性が発見されました。

さらに、詳細なスペクトル解析を行ったところ、これらの球体の発光ピーク位置がWGM発光の理論値とよく一致することを確認しました(図4)。また、球体の直径とQ値^{注8}の間に明確な相関関係があることを見出し、直径が2ミクロン以上になるとWGM発光が観測され、粒径の増大に伴いQ値が増大する(光閉じ込め効率が向上する)ことを明らかにしました(図5)。球体表面を高屈折率の金属酸化物(TiO₂)やフラーレン(C₆₀)などで覆うことにより、レーザーの連続照射に対しWGM発光が劣化せずに持続することもわかりました。

今後の展開

本研究により、共役系高分子からなるマイクロ球体は、1. 球体そのものが発光特性をもつ、2. 高い屈折率をもつ、3. マイクロサイズの共振器として機能する、という3つの特性を併せもつ“発光性マイクロ共振器”として機能することが明らかになりました。また、高分子の自己組織化プロセスにより球体が自律的に形成するため、微細加工技術等が不要で極めて簡便に作製でき、応用展開の面でも大きなインパクトをもつ材料です。さらに、より高い発光特性をもつ共役系高分子を用いることで、光励起によるレーザー発振が期待できる他、導電性の高い共役系高分子においては、電荷注入による電流誘起 WGM 発光を実現できる可能性があり、新しい有機・高分子電界発光素子の開発につながると考えられます。

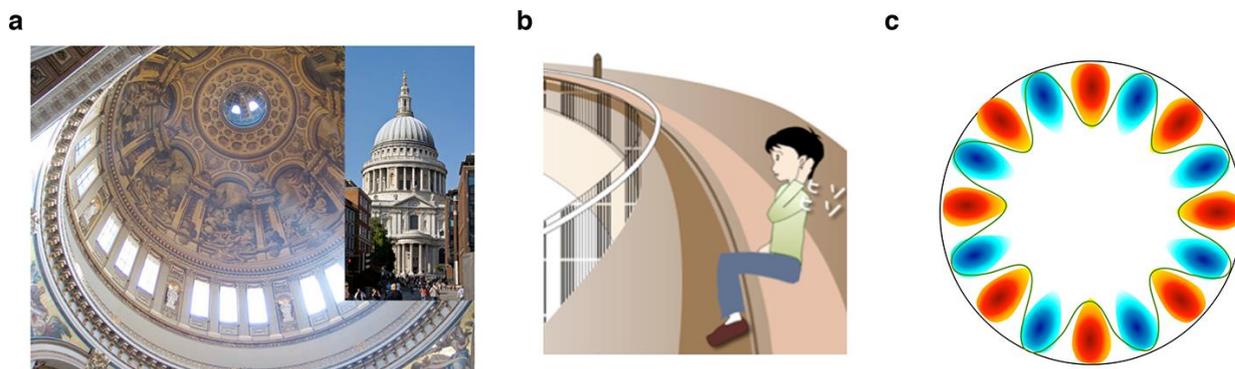


図1. セントポール大聖堂(a)とささやきの回廊(b)、および円周に沿って波が伝播し定在波が形成する模式図。ドームの内側でのささやき声が壁に沿って伝播し、反対側にいる人にもはっきりと聞こえる。
 (a: http://ja.wikipedia.org/wiki/セント・ポール大聖堂#mediaviewer/ファイル:Dome_of_st_pauls.jpg, b: <http://www.onosokki.co.jp/HP-WK/nakaniwa/keisoku/kairou.htm> より転用)。

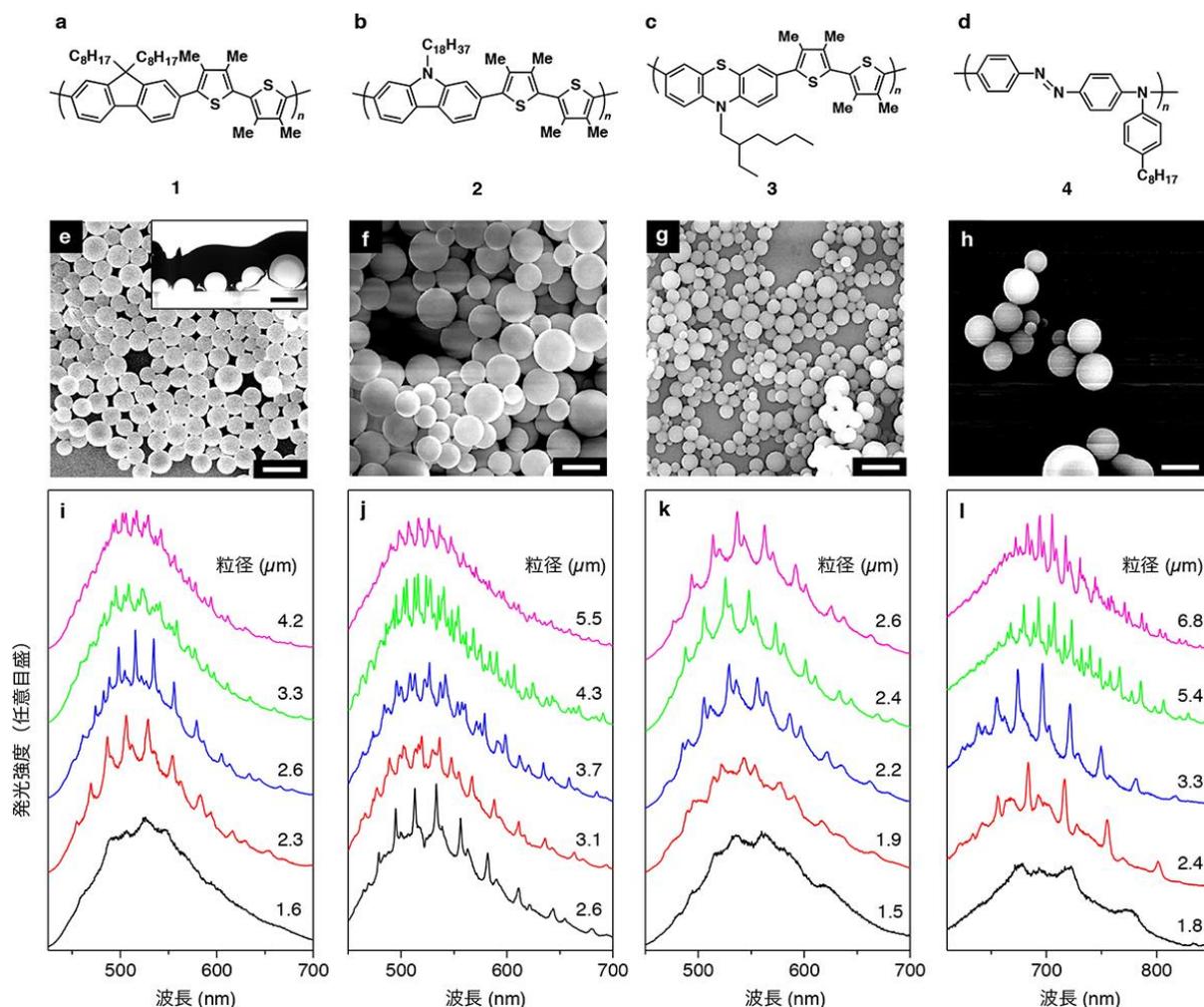


図2. (a-d) 本研究で用いた共役系高分子1-4の分子構造、(e-h) 自己組織化により形成するマイクロ球体の電子顕微鏡写真(スケールバー:5 μm)、(i-l) 球体1粒子からの発光スペクトル。数値は球体の直径(μm)。

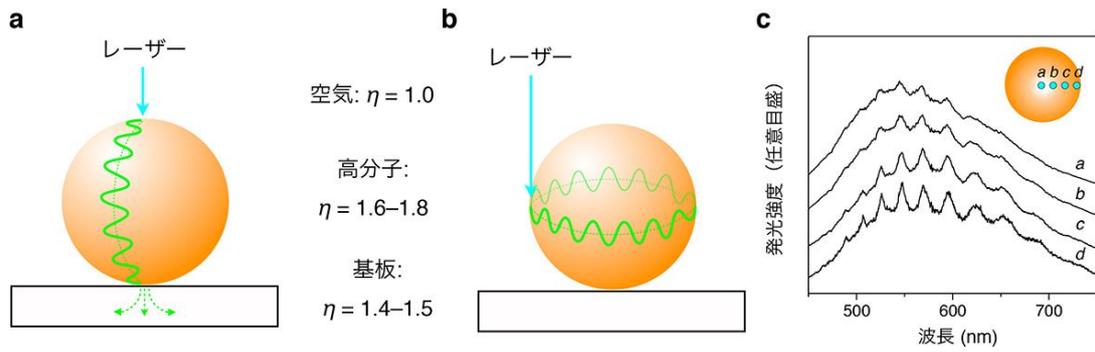


図3. (a,b) レーザー光を球体1粒子に対して上部(a)および端部(b)に照射したときの、球体内部における光の伝播の様子の様式図。 η は屈折率を表す。(c) 発光スペクトルのレーザー光照射位置依存性。

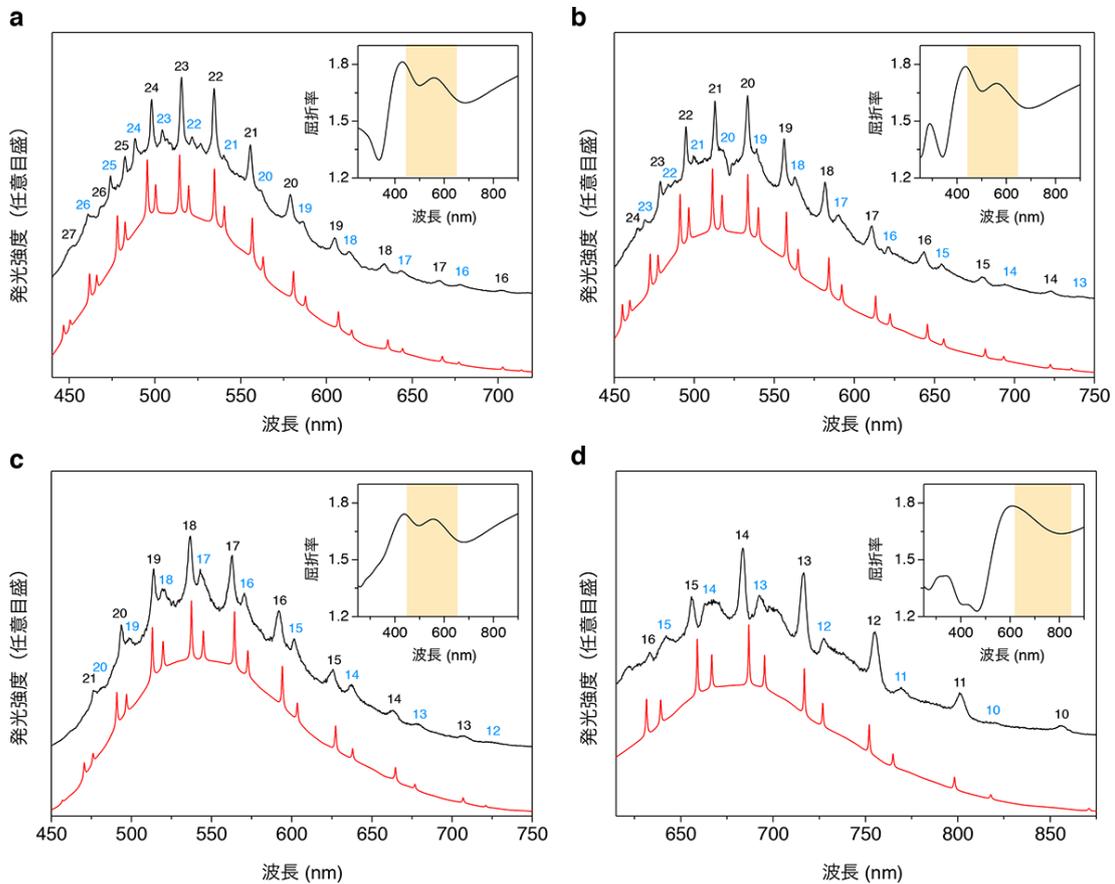


図4. (a-d) 共役系高分子1-4からなる球体1粒子(直径 2.4-2.6 μm)の発光スペクトル(黒)と、WGM 発光の理論曲線(赤)。スペクトル内の数値は、光が1周周回した際の波の数(黒:TE モード、青:TM モード)に対応。内側のグラフは、各高分子の屈折率の波長依存性。オレンジの部分が発光波長に対応。

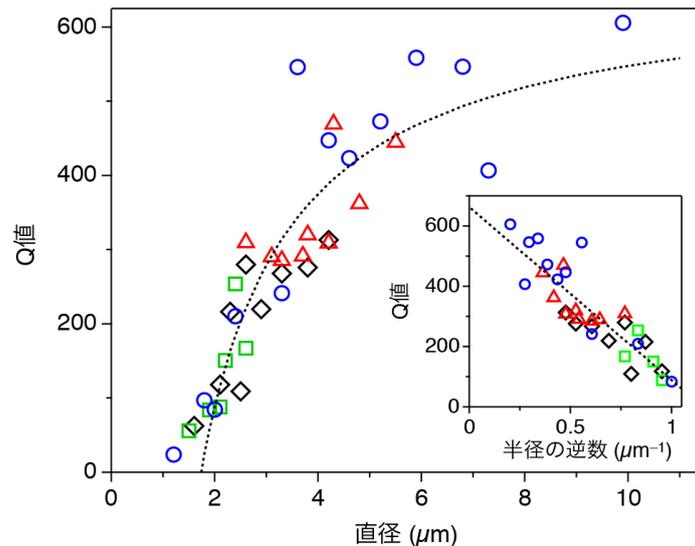


図5. Q 値の直径依存性。内側のグラフは半径の逆数(=曲率)とQ 値のプロット。

用語解説

注1) 共役系高分子

パイ電子が共役した高分子の総称。導電特性や発光特性、光吸収特性、クロミズムなど、様々な光・電子機能を有する。本学名誉教授の白川英樹博士が、アセチレンの重合とドーピングにより高い導電性を示す高分子(導電性高分子)の合成に成功し、2000年にノーベル化学賞を受賞した。今日の有機エレクトロニクス研究における主材料の一つ。

注2) 自己組織化

分子などが自発的に集合化して構造形成するプロセス。

注3) ささやきの回廊(Whispering Gallery)

ロンドンのセントポール大聖堂において、ドームの内側でのささやき声が壁に沿って伝播する際に、複数の反射経路の音波が重なって増幅されるために、反対側にいる人にもはっきりと聞こえる現象(図1)。WGM 発光はその光バージョン。音波に比べ光の波長はずっと短いため、マイクロメートルサイズの球体やディスク内部を光が伝播し、1周周回したときに位相が一致することで共鳴し、発光が増強する。

注4) 光共振器

特定の波長の光のみが定在波を形成して増強するような容器。

注5) レーザー素子

誘導放出と閉じ込めによる増幅により、指向性が高く位相が揃った光(レーザー光)を発生する素子。

注6) 電界発光(EL)素子

電流から光を発生させる素子。有機・高分子 EL 素子においては、対向する電極から注入した電荷(ホールおよび電子)の再結合により発光を生じる。

注7) 電荷キャリア

電流の担い手である電子もしくはホール。

注8) Q 値

Quality Factor の略称。共振器の特性を示す指標で、共振ピークの波長をピークの半値幅で割った数値。Q 値が大きいほど振幅の減少(損失)が少ない。

参考文献

[1] T. Adachi *et al.*, “Spherical Assemblies from π -Conjugated Alternating Copolymers: Toward Optoelectronic Colloidal Crystals” *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 870–876.

[2] L. Tong *et al.*, “Tetramethylbithiophene in π -Conjugated Alternating Copolymers as Effective Structural Component for the Formation of Spherical Assemblies” *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3583–3587.

掲載論文

【題名】 Self-assembled conjugated polymer spheres as fluorescent microresonators
(発光性マイクロ共振器としての自己組織化共役系高分子球体)

【著者名】 Kenichi Tabata, Daniel Braam, Soh Kushida, Liang Tong, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Andreas Beckel, Axel Lorke, Yohei Yamamoto

【掲載誌】 Scientific Reports

問合わせ先

山本 洋平(やまもと ようへい)

筑波大学 数理物質系 准教授