

平成30年6月22日

報道関係者各位

国立大学法人 筑波大学

学校法人 神奈川大学

国立大学法人 東京大学大学院理学系研究科

## 2つの準位から同時にレーザー発振する有機結晶を開発

### 研究成果のポイント

1. 2種類の $\pi$ 共役系分子を混合したマイクロ結晶の作成に成功しました。
2. マイクロ結晶中の2つの分子の混合比を調整することで、1つのマイクロ結晶から2つの波長域での同時レーザー発振を実現しました。
3. 銀薄膜表面で作成した直立マイクロ結晶が、レーザー発振閾値を大幅に低減させることを見出しました。

国立大学法人筑波大学数理物質系 山本洋平教授、同大学院数理物質科学研究科 岡田大地(物性・分子工学専攻 博士後期課程3年)は、神奈川大学理学部 辻勇人教授、東京大学大学院理学研究科 中村栄一特任教授、産業技術総合研究所、ストラスブル大学との共同研究で、 $\pi$ 共役系分子<sup>注1)</sup>マイクロ結晶からの同時多色レーザー発振<sup>注2)</sup>に成功しました。

辻教授、中村教授らにより2012年に開発された炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)<sup>注3)[1]</sup>は、発光特性と光耐久性が極めて優れた $\pi$ 共役系有機分子です。今回、本研究グループは、2種類のCOPVが混合したマイクロ結晶の作成に成功しました。得られた結晶を光励起すると、マイクロ結晶内で発光が閉じ込められ、誘導放出によりレーザー発振が起こることを確認し、COPVの混合比によっては2つの波長域から同時レーザー発振が起こることを明らかにしました。さらに、銀基板表面で結晶が直立に成長することを見出し、結晶が寝た状態と比較してレーザー発振閾値<sup>注4)</sup>を4分の1程度に低下することに成功しました。

このようなマイクロレーザーは、微小レーザー光源としての応用に加え、光回路や化学・バイオセンシングとしての応用が期待できます。

本研究成果は、2018年6月14日付「*Nano Letters*」誌にて先行公開されました。

- \* 本研究は、文部科学省科研費補助金 新学術領域研究  $\pi$ 造形科学「様々な励起プロセスを介した $\pi$ 電子球体への発光閉じ込めと共鳴発光の変調」「ジベンソクリセンをモチーフとする曲面 $\pi$ 電子系の開発」、国際共同研究強化基金「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」、基盤研究A「光機能性ポリマー球体の高次連結による光学メタマテリアルの開発」、基盤研究B、基盤研究S、旭硝子財団研究助成 若手継続 Grant「導電性高分子マイクロ共振器への電荷注入と共鳴電界発光」、筑波大学プレ戦略イニシアティブ「光と物質・生命科学のアンサンブルによる新現象の発掘と解明」、TIAかけはし「最先端光材料・光テクノロジー国際研究拠点形成に向けたTIA連携」などにより実施されました。

## 研究の背景

マイクロサイズのレーザー共振器は、レーザーデバイスの微小化に加え、光集積回路や化学・バイオセンシングのツールとして期待されています。有機マイクロ結晶は、結晶端面における光の反射により光を結晶内部に閉じ込めて共振させることが可能であり、近年、マイクロレーザー共振器としての応用研究が活発に進められています。

光励起によるレーザー発振特性の発現において、発振閾値の低減は重要な課題です。その方法として、エネルギー移動(FRET)<sup>注5)</sup>を介して励起エネルギーを捕集し、エネルギー受容性分子<sup>注6)</sup>の効率的な反転分布状態を形成する方法が提案されています。しかしながら、エネルギー供与性分子<sup>注7)</sup>とエネルギー受容性分子を望みの割合で混合した有機結晶を作成することは通常困難であり、有機結晶におけるFRETレーザー<sup>注8)</sup>の実現や、レーザー発振閾値の低減についての検証は十分に進められていませんでした。

## 研究内容と成果

本研究グループは、発光効率が高く光耐久特性に優れた $\pi$ 共役有機分子である、炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)を用いてマイクロ結晶の作製を検討しました。その結果、エネルギー供与性のCOPV2とエネルギー受容性のCOPV3を混合したマイクロ結晶が形成可能であることを見出しました(図1)。作成したマイクロ結晶は、弱い励起光照射下では、COPV2からCOPV3へのFRETがマイクロ結晶内部で効率的に起こることが確認されました。

一方、フェムト秒レーザー<sup>注9)</sup>による強励起下においては、COPV2、COPV3それぞれからなる結晶において、内部に発光が閉じ込められて誘導放出によるレーザー発振が観測されました(図2)。しかしながら、混合結晶においては、COPV3の混合割合を増やしてもCOPV2からCOPV3へのFRETは起こらず、COPV2からのレーザー発振が起こることが明らかになりました(図3)。詳細な時間分解発光計測より、レーザー発振の速度定数<sup>注10)</sup>が、FRETの速度定数より20倍程度も大きく、その結果、FRETに先行してレーザー発振が起こることが明らかになりました。また、混合比を調整することで、2つの振動準位間から同時にレーザー発振が起こることを見出しました(図3)。

さらに、このマイクロ結晶は、銀薄膜表面で結晶が直立して成長します。この状態で光励起を行うと、基板への光の漏れ出しによる光学ロスが低減し、その結果、結晶が寝た状態に比べて、レーザー発振閾値を4分の1程度にまで低減できることを明らかにしました(図4)。

## 今後の展開

本研究結果から、有機マイクロ結晶を用いてFRETレーザーを実現するために、次の2つの方法が提案されます。①レーザー発振より速くFRETを起こす超高速FRET系の分子を用いてマイクロ結晶を作成する。②エネルギー受容性分子側のレーザー発振閾値を低減し、FRET後に速やかにレーザー発振が起こるようにする。また、本研究から、マイクロ結晶から多色のレーザー発振が可能であることが示されました。今後、このような有機マイクロ結晶光共振器を用いた微小レーザーデバイスの実現と応用が期待できます。

参考図

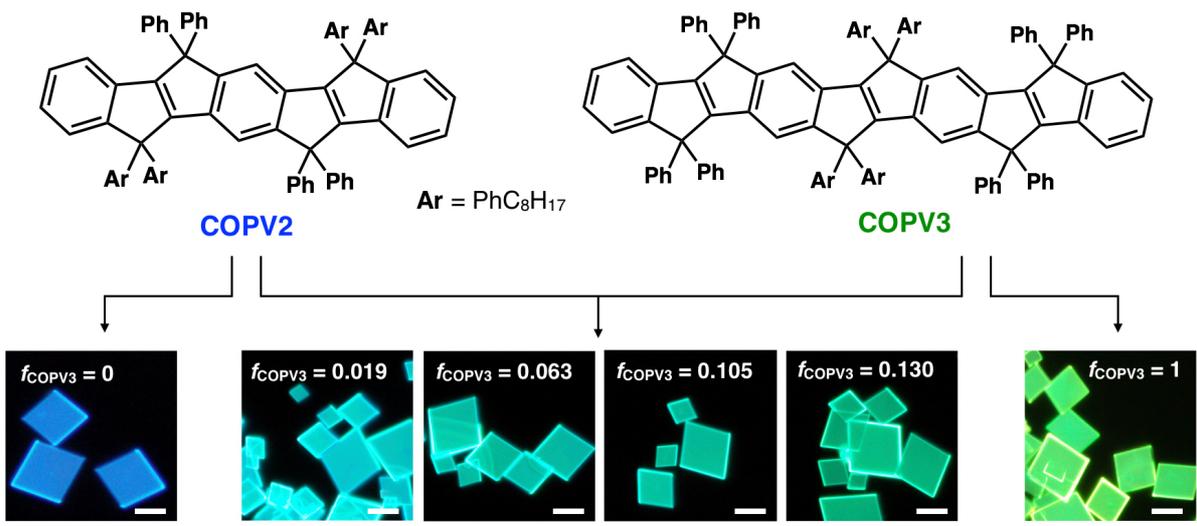


図 1. COPV2 と COPV3 の分子構造、およびそれぞれの分子もしくは両分子を混合した溶液から形成したマイクロ結晶の蛍光顕微鏡写真。写真内の数値 ( $f_{\text{COPV3}}$ ) は COPV3 の混合割合を表す。スケールバー: 10  $\mu\text{m}$ .

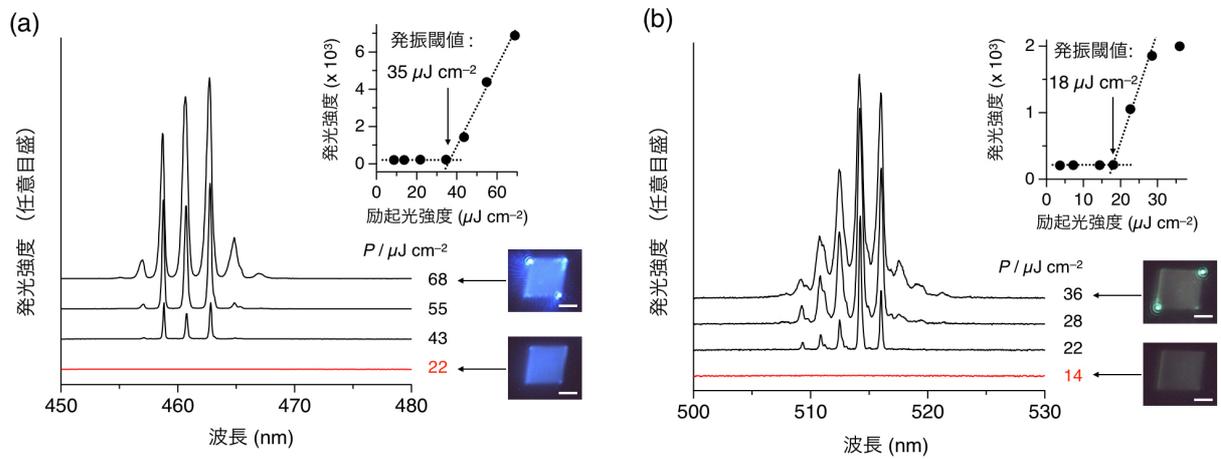


図 2. (a)COPV2 および(b)COPV3 のマイクロ結晶1粒子のフェムト秒ポンピングによるレーザー発振スペクトル。内挿図は励起光強度に対する発光強度のプロット。内挿写真は、レーザー発振閾値以上および以下で光励起した際のマイクロ結晶の蛍光顕微鏡画像。

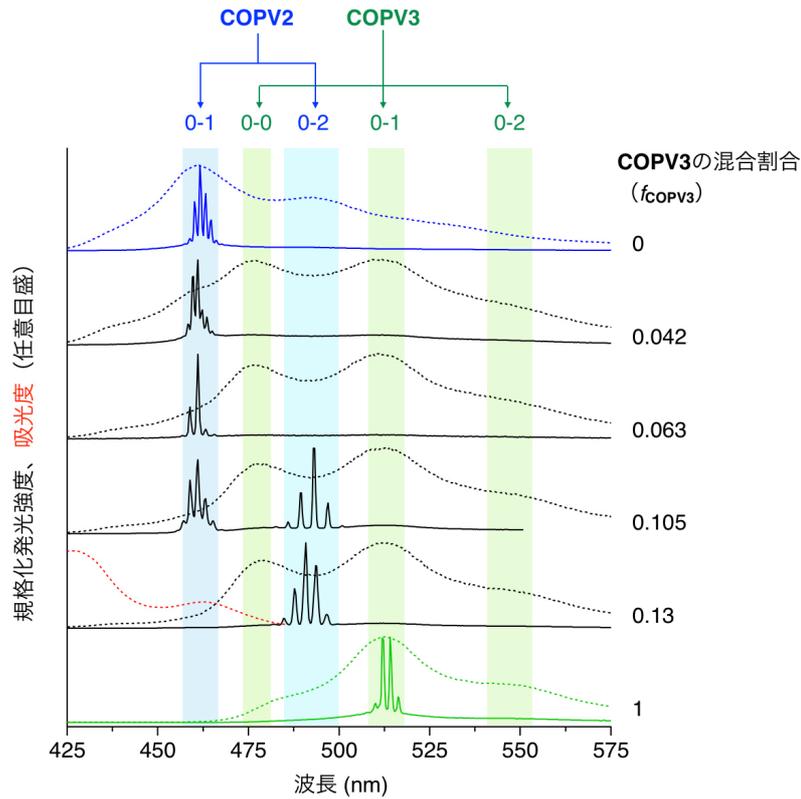


図 3. 強励起下での COPV2/COPV3 共結晶からのレーザー発振スペクトル(実線)。黒の破線は弱励起下の発光スペクトル。赤の破線は COPV3 の吸収スペクトル。図の上部の記述は、それぞれの分子の振動準位間の遷移を示す。

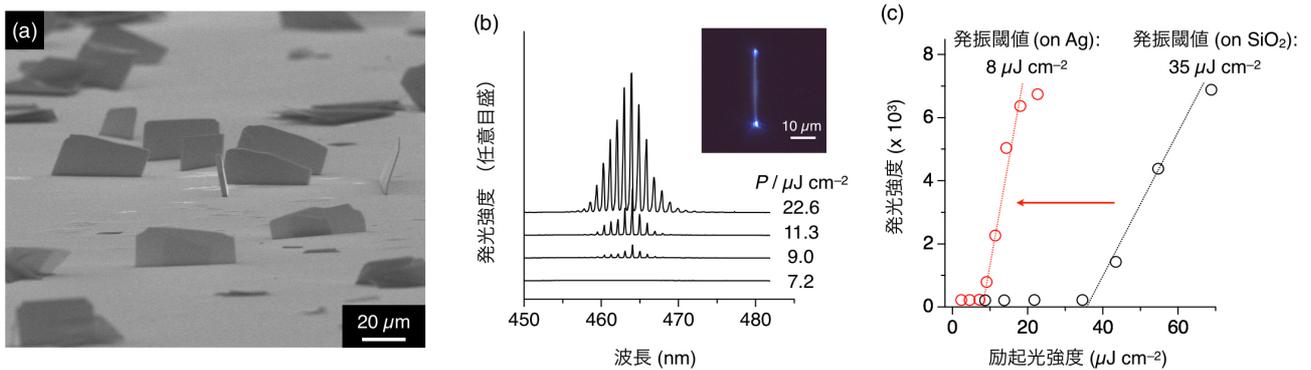


図 4. (a) 銀薄膜表面で成長した COPV2 マイクロ結晶の電子顕微鏡写真と、(b)レーザー発振スペクトル。内挿写真はレーザー発振時の蛍光顕微鏡画像。(c) 銀薄膜上(赤)と石英基板上(黒)の COPV2 マイクロ結晶の発光強度の励起光強度に対するプロット。

**用語解説**

注1)  $\pi$  共役系分子  
 $\pi$  電子系を有する分子。発光特性や電気伝導特性を発現する。

- 注2) レーザー発振  
励起状態の分布が基底状態の分布より大きな状態(反転分布状態)からの誘導放出が共振器内部に閉じ込められることで増幅された、位相の揃った光の放射現象。
- 注3) 炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)  
辻、中村らにより開発された、発光特性や光耐久性に優れた $\pi$ 共役分子。フェニレンビニレン部位が炭素により架橋されており、剛直で平面性の高い $\pi$ 共役平面を有する。2015年には、COPV分子を用いたDistributed Feedback (DFB)レーザーが報告されている<sup>[2]</sup>。
- 注4) レーザー発振閾値(しきいち)  
レーザー発振を起こすために必要な最低限の励起光強度で、この値より強く光励起を行うとレーザー発振が起こる。
- 注5) FRET  
Förster Resonance Energy Transferの略称。エネルギー供与体から受容体へのエネルギー移動の一種。共鳴エネルギー移動とも呼ばれる。
- 注6) エネルギー受容性分子  
エネルギー供与性分子から励起エネルギーを受け取る性質の分子。
- 注7) エネルギー供与性分子  
エネルギー受容性分子へ励起エネルギーを与える性質の分子。
- 注8) FRETレーザー  
FRETを介したレーザー発振。
- 注9) フェムト秒レーザー  
フェムト秒オーダーのパルス幅をもつレーザー。1パルスあたりのフォトン密度が極めて高く、反転分布状態の形成や、超高速分光計測に用いられるレーザー光源。
- 注10) 速度定数  
化学反応や光反応において生成物または反応物が増減する速さを表す量。1次反応において1秒間に何回反応が起こりえるかの指標。速度定数が大きいほどその反応は速く進行する。

#### 参考文献

- [1] X. Zhu *et al.*, “Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s: Stable  $\pi$ -Systems with High Responsiveness to Doping and Excitation” *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19254–19259.
- [2] Marta Morales-Vidal *et al.*, “Carbon-bridged oligo(p-phenylenevinylene)s for photostable and broadly tunable, solution-processable thin film organic lasers” *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8548.

#### 掲載論文

- 【題名】  $\pi$ -Electronic Co-crystal Microcavities with Selective Vibronic-Mode Light Amplification: Toward Förster Resonance Energy Transfer Lasing  
(選択的な振動モードからの光増幅を示す $\pi$ 電子共結晶マイクロ共振器:FRETレーザー実現に向けて)
- 【著者名】 Daichi Okada, Stefano Azzini, Hiroki Nishioka, Anna Ichimura, Hayato Tsuji, Eiichi Nakamura, Fumio Sasaki, Cyriaque Genet, Thomas W. Ebbesen, Yohei Yamamoto
- 【掲載誌】 Nano Letters (DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01442)

## 問合わせ先

### 【研究に関すること】

山本 洋平(やまもと ようへい)

筑波大学 数理物質系 教授

〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

E-mail: yamamoto@ims.tsukuba.ac.jp

Tel: 029-853-5030

辻 勇人 (つじ はやと)

神奈川大学理学部化学科 教授

E-mail: tsujiha@kanagawa-u.ac.jp

TEL: 0463-59-4111(代)

中村 栄一(なかむら えいいち)

東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻 特任教授

E-mail: nakamura@chem.s.u-tokyo.ac.jp

TEL: 03-5841-4356

### 【報道に関すること】

筑波大学 広報室

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

TEL: 029-853-2039

神奈川大学 研究支援部 平塚研究支援課

E-mail: hiraken-soudan@kanagawa-u.ac.jp

TEL: 0463-59-4111(代)

東京大学 大学院理学系研究科・理学部 広報室

E-mail: kouhou.s@gs.mail.u-tokyo.ac.jp

TEL: 03-5841-0654