

高効率エネルギー移動を実現する有機フォトニクス材料を開発
～均一にブレンドされた共役ポリマー球体共振器～

研究成果のポイント

1. 自己組織化^{注 1)}の手法により、元来相溶しづらい共役ポリマー^{注 2)}同士が均質にブレンドしたマイクロ球体の作製に成功しました。
2. マイクロ球体光共振器^{注 3)}内部における高効率エネルギー移動^{注 4)}と球体間での光伝搬および波長変換を実現しました。
3. 共役ポリマー光共振器による新しいフォトニクス・光エレクトロニクスへの応用展開が期待できます。

国立大学法人筑波大学数理物質科学研究科 櫛田 創(博士後期課程1年)と数理物質系 山本 洋平准教授らは、同 神原 貴樹教授、木島 正志教授、桑原 純平講師、ドイツ デュースブルグエッセン大学物理学科 アクセル ロルケ教授、大阪大学大学院工学研究科 佐伯 昭紀准教授、物質・材料研究機構 長尾 忠昭博士、石井智博士、タン ダオ博士らと共同で、高いエネルギー移動効率と長距離光伝搬特性を示す共役ポリマーブレンド球体光共振器の開発に成功しました。

光エネルギー移動は、天然の光合成系や人工光合成、さらには太陽電池や発光素子などの光電子デバイスにおいて重要な役割を担います。有機材料において高効率なエネルギー移動を実現するためには、エネルギー供与性(ドナー)分子^{注5)}と受容性(アクセプター)分子^{注6)}が相分離せずに均質に混じり合うことが必要です。しかしながら、有機光電子デバイスにおける主要な構成要素である共役ポリマー同士は一般に相溶しづらく、複合化を行うと相分離して析出してしまうことから、効率よくエネルギー移動が実現する例は稀でした。

今回、研究グループは溶液中での自己組織化条件を適切に制御することにより、ドナーポリマーとアクセプターポリマーが相分離せずに均質に混じり合ったマイクロ球体を形成可能であることを明らかにしました。その結果、ポリマー球体内部において100%近いエネルギー移動を実現し、球体共振器からの共鳴発光波長を自在にチューニングできることを示しました。また、複数のドナー球体、アクセプター球体、およびドナー/アクセプターブレンド球体を連結することで、球体内部に閉じ込められた発光を球体間で10ミクロン以上伝搬させ、さらに波長変換することが可能であることを示しました。今後、これらの技術を用いて、広範囲の光エネルギー捕集やポリマー光回路などへの応用が期待できます。

本研究の成果は、2016年5月2日付「*ACS Nano*」で公開されました。

- * 本研究は、日本学術振興会科研費補助金若手研究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」(研究期間:平成25～27年度)、新学術領域研究 π 造形科学「 π 電子球体の自己形成と新しい光エレクトロニクスの創出」(研究期間:平成27～28年度)、新学術領域研究 人工光合成「共役炭素ナノ材料およびペプチド複合体による超広域光捕集系の構築」(研究期間:平成27～28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」(研究期間:平成25～27年度)、旭硝子財団研究助成 若手継続グラント「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」(研究期間:平成27～29年度)によって実施されました。

研究の背景

光エネルギーの捕集・輸送・変換は、天然の光合成系や光電変換デバイスにおいて重要であり、各プロセスを高効率化することで、光エネルギーが効率的に化学エネルギーや電気エネルギーへと変換されます。有機材料で光誘起エネルギー移動を効率的に起こすためには、エネルギー供与性分子(ドナー)とエネルギー受容性分子(アクセプター)を約 10 nm 以内の距離に配置する必要があります。有機太陽電池や有機電界発光素子などの有機デバイスには共役ポリマーがよく用いられますが、異なるポリマー同士は混合エントロピー^{注 7)}が小さいために混じり合いにくく、相分離構造を形成してしまうため、共役ポリマーを用いて効率的な光エネルギー移動を実現するには、複数のポリマーを高い相溶性でブレンドする技術を確立する必要があります。

これまでに当研究グループでは、共役ポリマーの自己組織化により形状の整ったマイクロメートルサイズの球状構造体を形成する手法を確立してきました^[1,2]。また、球体1粒子からの発光スペクトル計測より、発光が球体内部に閉じ込められ共鳴する現象(WGM 発光^{注 8)})を観測してきました^[3,4]。しかしながら、用いてきた共役ポリマーの固体状態における蛍光量子収率が2%以下と低かったため、効率面において大きな課題がありました。

研究内容と成果

今回研究グループは、固体状態において比較的高い蛍光量子収率^{注 9)}(15%程度)を示すフルオレン系およびカルバゾール系共役ポリマー、P1(図1a)、P2(図1b)を用い、マイクロ球体の作製を試みました。これらのポリマーは互いにエネルギードナー、アクセプターの関係にあり、P1 については3種類の分子量のポリマーを用いて、溶液中に貧溶媒をゆっくり加えて析出させる方法で自己組織化を行いました。また、これらのポリマーを混合した場合の自己組織化挙動についても詳細に検討しました(図1c)。その結果、単一のポリマーの場合には、いずれも分子量に応じて数百ナノメートルから数ミクロン径の球体を形成することを確認しました(図1d-f)。一方、P1 と P2 の混合系においては、分子量が異なる場合には球体を形成せず不定型な構造体を形成するのみでしたが(図1h,i)、分子量がほぼ同じである場合には形状の整った球体を形成することを見出しました(図1g)。

P1 と P2 の混合溶液から形成した球体内のポリマーの混合状態について、蛍光スペクトル変化より確認を行った結果、混合溶液の滴下・乾燥により作製した薄膜と比較して、P1 から P2 へのエネルギー移動が高効率に起こることを確認し、P2 の混合割合が20%以上で、P1 から P2 へのエネルギー移動効率がほぼ100%の割合で起こることを明らかにしました(図2a)。さらに、そのときの蛍光量子収率は22.5%で、P1、P2 単体の蛍光量子収率と比較して約1.5倍向上することを見出しました(図2b)。これは、P2 が P1 媒質中に孤立して分散することで、P1 から P2 へ励起エネルギー移動が起こった後に励起子^{注 10)}のマイグレーション^{注 11)}が起こらないことで、欠陥などへの励起子のトラップによる無輻射失活^{注 12)}が抑制されたためと考えられます(図2c-e)。

これらの球体を用いて、顕微蛍光計測により球体1粒子の蛍光スペクトルを測定した結果、いずれの球体においても発光が球体内部に閉じ込められ共鳴する WGM 発光が観測されました(図3a-c)。P2 の混合割合が増すに従い蛍光波長領域が長波長側にシフトし、発光色が黄色から赤へと変化しました。また、共振器の特性を示す Q 値^{注 13)}は、P1 のみからなる球体では2200と非常に高く、P2 の混合により減少するものの、P2 が20%程度においても1500程度の値を示すことが明らかになりました(図3d)。この挙動は蛍光量子収率の挙動(図2b)とも一致し、P2 が20%程度の混合割合の時にポリマー同士が均質に混じり合い、形状の整った球体を形成していると考えられます。

さらに、これらの球体を複数個連結して、球体間における光の伝搬と波長変換特性について検討しました。その結果、P1 のみからなる球体を5つ連結しても WGM を介して光が伝搬すること(図4a-f)、P1 と P2 からなる球体を連結し P1 側を光励起すると、黄色の発光が P2 側へエネルギー移動して波長変換が起こること(図4g,h)、ブレンド球体を用いることで球体間エネルギー移動がより効率的に起こること(図4i,j)、P1(ドナー)-P1(ドナー)-P1/P2(ブレンド)のように3つの球体を連結しても球体間光伝搬と発光波長変換が起こることを確認しました(図4k,l)。

今後の展開

溶液からの自己組織化プロセスにより複数のポリマーが混合した集合体が形成可能であることは、共役ポリマーを用いた光エレクトロニクスやフォトニクスへの展開において重要な戦略となると考えられます。また、ポリマー共振器による光伝搬および波長変換技術は、WGM レーザーなどへの応用に向けた要素技術になると期待できます。

参考図

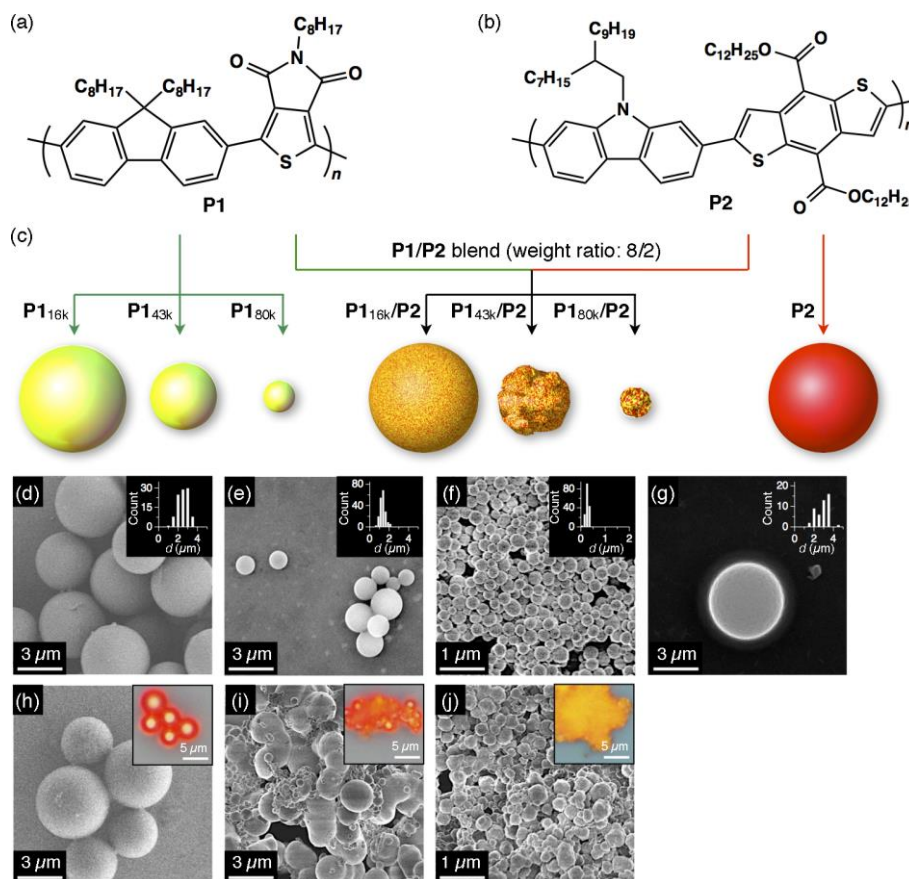


図 1. (a, b) 本研究で用いた共役ポリマー、P1、P2 の分子構造。P1 はエネルギー供与性、P2 はエネルギー受容性ポリマー。(c)自己組織化の模式図。P1_{16k}、P1_{43k}、P1_{80k} はそれぞれ分子量が 16, 43, 80 kg/mol。P2 の分子量は 11 kg/mol。(d-j) 自己組織化により形成する集合体の電子顕微鏡写真。P1_{16k}(d), P1_{43k}(e), P1_{80k}(f), P2 (g), P1_{16k}-P2 (h), P1_{43k}-P2 (i), P1_{80k}-P2 (j)。挿入図は、粒径のヒストグラム(d-g)および蛍光顕微鏡写真(h-j)。

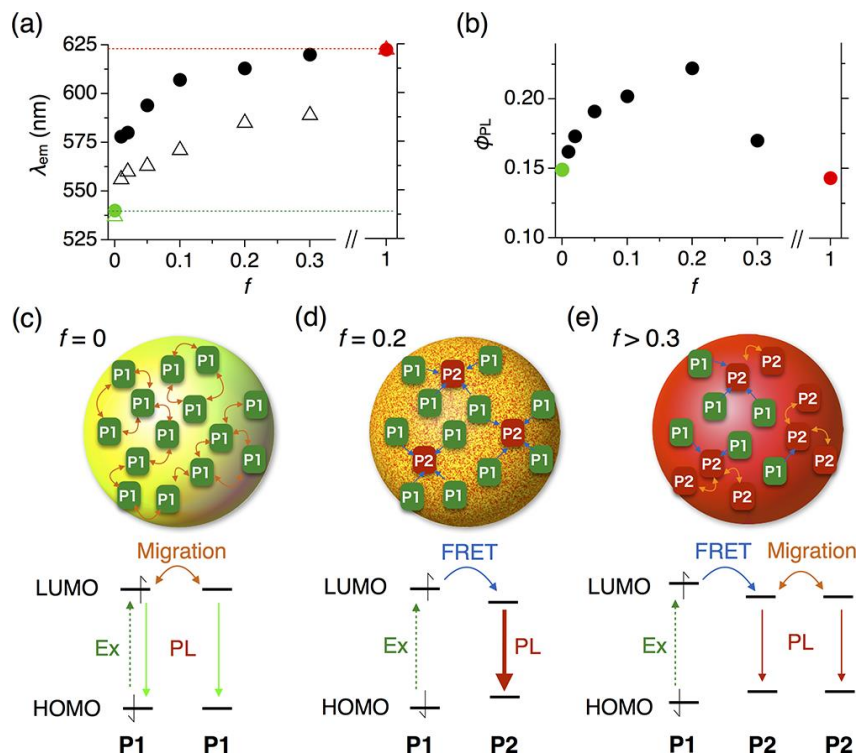


図 2. (a)アクセプター分子(P2)の混合割合(f)に対する発光ピーク波長のプロット。●: 球体からなる薄膜、△: 溶液から作製した薄膜。(b) P2 の混合割合(f)に対する球体の蛍光量子収率のプロット。(c-e) 球体内部におけるエネルギーマイグレーションと FRET の模式図。アクセプター分子が球体内で孤立し、かつ効率的にドナー分子からエネルギーを受け取ることによって効率的なエネルギー移動と発光が起こる。

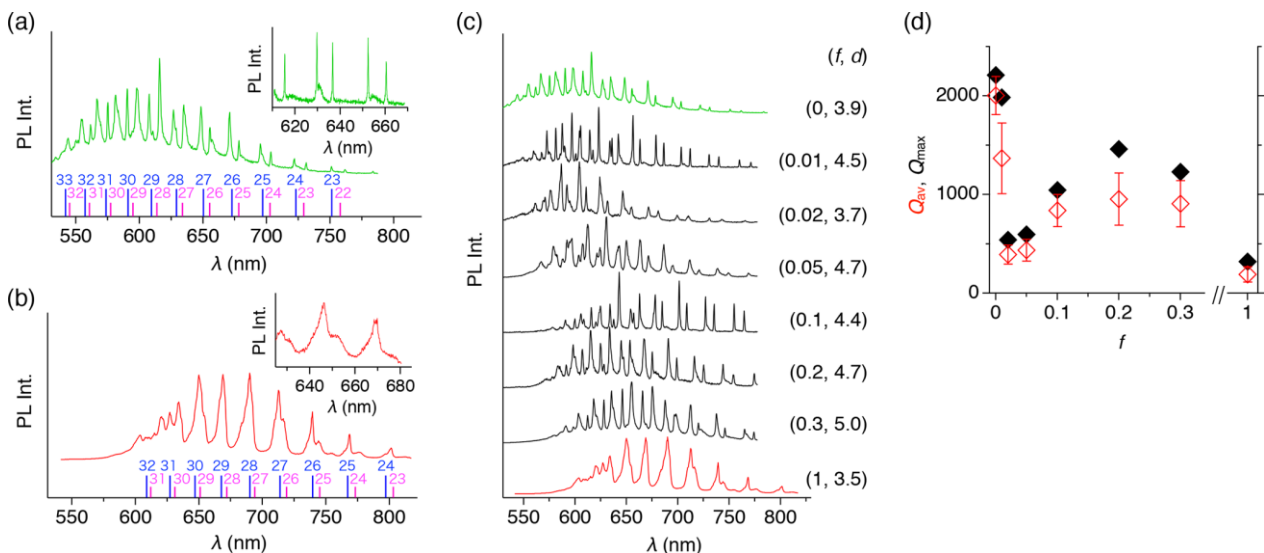


図 3. (a, b) P1 および P2 からなる球体1粒子からの蛍光スペクトル。(c) P1 と P2 のブレンド球体1粒子からの蛍光スペクトルの P2 の混合割合(f)に対する変化。(d) P2 の混合割合(f)に対する Q 値のプロット。

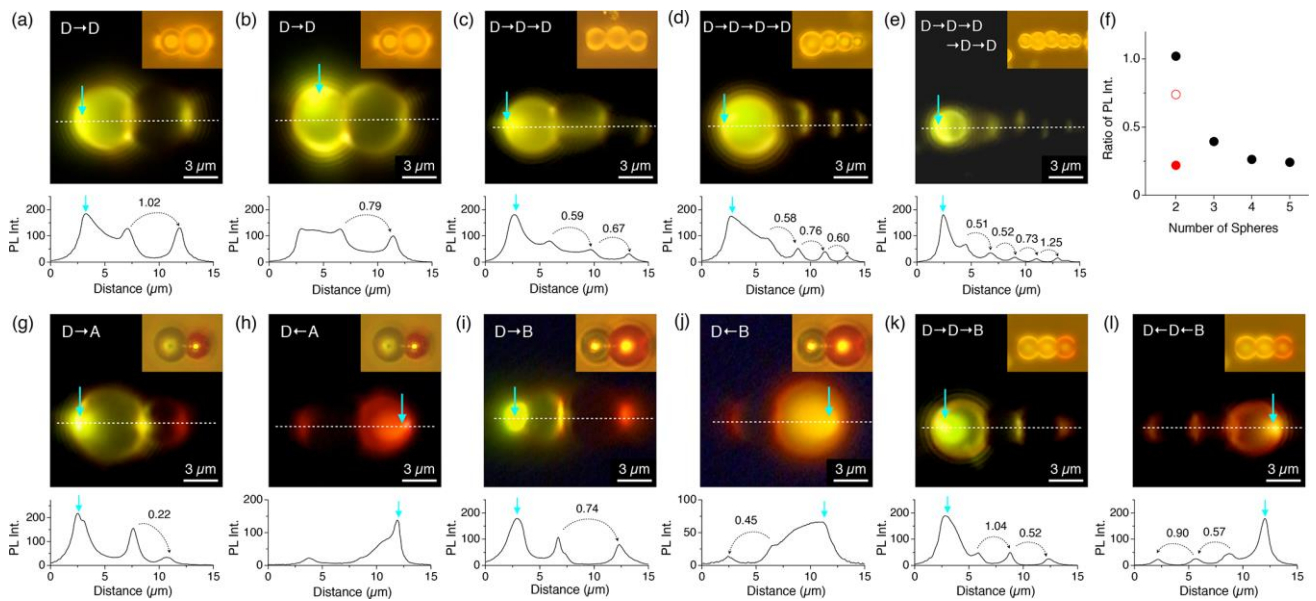


図 4. (a–e)ドナー球体を 2–5 つ連結し、青矢印部位をレーザー励起した際の蛍光顕微鏡写真。(f) 球体間における蛍光の伝搬割合。(g–i)ドナー球体とアクセプター球体(g,h)、ブレンド球体(i,j)、およびドナー球体ドナー球体-ブレンド球体(k,l)を連結し、青矢印部位をレーザー励起した際の蛍光顕微鏡写真。下のグラフは、点線部分の蛍光強度の断面プロファイル。挿入図は光学顕微鏡写真。

用語解説

注1) 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2) 共役ポリマー

π 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要な材料の一つ。

注3) 光共振器

光を閉じ込めることで特定のモード波長を共鳴・増強させるマイクロサイズの器。

注4) エネルギー移動

光や電荷注入などにより生成した励起子が、エネルギードナー分子からエネルギーアクセプター分子へ移動する現象。無放射過程によるエネルギー移動には Förster 型と Dexter 型があるが、本研究に用いた球体内部では Förster 型エネルギー移動(FRET)が支配的に起きていると考えられる。FRET はドナーの発光スペクトルとアクセプターの吸収スペクトルのオーバーラップが大きいほど効率よく起こる。

注5) ドナー分子

エネルギー(励起子)を供与する側の分子。

注6) アクセプター分子

エネルギー(励起子)を受容する側の分子。

注7) エントロピー

乱雑さを表す熱力学的指標。高分子は多数のユニットが連結しているため、溶液や高分子同士のブレンド

中では乱雑さが小さいために混合エントロピーが小さく、相分離しやすい。

注8) Whispering Gallery Mode 発光(WGM 発光)

「ささやきの回廊」発光とも呼ばれる。媒体と外部との屈折率差により光が全反射して共振器内部に閉じ込められた結果、特定の波長の光が共鳴して生じる発光。WGM 共振器として、マイクロ球体やマイクロディスクがよく用いられる。

注9) 蛍光量子収率

物質が吸収した光子数に対する、放射した光子数の割合。

注10) 励起子

光吸収や電荷注入により生成する電子-ホール対。励起子は不安定なため、発光もしくは無輻射失活によって基底状態に戻る。

注11) エネルギーマイグレーション

励起子が分子間を移動する現象。

注12) 無輻射失活

励起状態から発光を伴わないで失活する経路。熱などのエネルギーに変換される。

注13) Q 値

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値。

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 an Effective Structural Component for the Formation of Spherical Assemblies" *Polym. Chem.* 2014, 5, 3583–3587.
- [3] K. Tabata *et al.*, "Self-Assembled Conjugated Polymer Spheres as Fluorescent Microresonators" *Sci. Rep.* 2014, 4, 5902/1–5.
- [4] S. Kushida *et al.*, "Whispering Gallery Resonance from Self-Assembled Microspheres of Highly Fluorescent Isolated Conjugated Polymers" *Macromolecules* 2015, 48, 3928–3933.

掲載論文

【題名】 Conjugated Polymer Blend Microspheres for Efficient, Long-Range Light Energy Transfer
(高効率で長距離光エネルギー移動を示す共役ポリマーブレンド球体)

【著者名】 Soh Kushida, Daniel Braam, Thang Duy Dao, Hitoshi Saito, Kosuke Shibasaki, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao, Akinori Saeki, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Masashi Kijima, Axel Lorke, Yohei Yamamoto

【掲載誌】 ACS Nano (DOI:10.1021/acsnano.6b02100)

問い合わせ先

山本 洋平(やまもと ようへい)

筑波大学 数理物質系 准教授