

2020年5月8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  
国立大学法人九州大学

## 光を集めるアンテナをもつ有機マイクロ結晶レーザーを開発

## 研究成果のポイント

1. 光捕集性の樹状分子部位をもつ $\pi$ 共役系巨大分子からなるマイクロ結晶の形成に成功しました。
2. 結晶内部において、樹状分子部位が光アンテナとして機能し、励起エネルギーを効率的にコアに捕集することを見出しました。
3. 結晶端面での全反射による結晶内部への効率的な発光の閉じ込めにより、低閾値レーザー発振を実現しました。

国立大学法人筑波大学数理物質系 山本洋平教授、山岸洋助教、同大学院数理物質科学研究科 岩井航平(物性・分子工学専攻 博士前期課程2年)は、学校法人神奈川大学理学部 辻勇人教授、国立大学法人九州大学先導物質化学研究所 アルブレヒト建准教授、国立大学法人東京工業大学、国立研究開発法人科学技術振興機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、株式会社リガク、デュイスブルク・エッセン大学(ドイツ)との共同研究により、光捕集機能<sup>注1)</sup>をもつ有機マイクロ結晶レーザー<sup>注2)</sup>の開発に成功しました。

辻教授らが2012年に開発した炭素架橋オリゴフェニレンピニレン(COPV)<sup>注3)[1]</sup>は、発光特性と光耐久性が優れた $\pi$ 共役系有機分子<sup>注4)</sup>であり、これまでに、薄膜あるいはマイクロ結晶によるレーザー発振<sup>注5)</sup>が報告されています<sup>[2, 3]</sup>。今回、本研究グループは、COPVに、光捕集機能をもつ樹状分子部位(カルバゾール dendron<sup>注6)[4]</sup>)を付与することで、効率的な光エネルギーの捕集が期待できる巨大分子を設計・合成し、その結晶化に成功しました。得られたマイクロ結晶を紫外光で励起すると、樹状分子部位が光アンテナとして機能し、光エネルギーが効率的にCOPV部位に捕集されます。さらに、マイクロ結晶端面における光の全反射により発光が結晶内部に閉じ込められ、レーザー発振が起こることを明らかにしました。

このような光捕集機能をもつ有機マイクロレーザーは、レーザー発振の低閾値化<sup>注7)</sup>をもたらすと考えられます。また、微小レーザー光源や、光回路、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、2020年4月27日付「*Angewandte Chemie International Edition*」誌にてオンライン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」「ジベンゾクリセンをモチーフとする曲面 $\pi$ 電子系の開発」「非対称モノマーの配列を鍵とした巨大双極子 $\pi$ 造形」、新学術領域研究 水圏機能材料「光・電子機能性 $\pi$ 電子化合物の創製」、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、若手研究、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」、小笠原科学技術振興財団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、レーザー光源の微小化に加え、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。一方、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。その対応方法の一つとして、広範囲で光エネルギーを捕集し、その光をレーザー色素に集光することで、効率的に発光中心の励起状態を実現する方法があります。

## 研究内容と成果

そこで今回、本研究グループは、オリゴフェニレンビニレン 2 分子を架橋した炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV2) を発光中心として用い、その両端に光捕集部位として、分岐回数の異なる3種類のカルバゾールデンドロンを付与した巨大分子 (G1-, G2-, および G3COPV2) を合成しました (図 1a)。これらの分子について、溶液中での光吸収および発光スペクトルを測定した結果、COPV2 部位、カルバゾールデンドロン部位のいずれを光励起した場合にも、COPV2 部位からの発光が観測され、カルバゾールデンドロンが効率的な光捕集機能をもつことを明らかにしました (図 1b)。

これらの dendrimer<sup>注 8)</sup> の結晶化について検討した結果、特定の溶媒条件において、いずれの分子もマイクロ結晶を形成することを見出しました (図 2d-i)。通常、dendrimer は、分子構造の立体的なかさ高さや樹状部位の柔軟さから、結晶化が極めて難しく、アモルファス<sup>注 9)</sup> な凝集体を形成する材料群として知られています。これに対し、本研究で開発した dendrimer は結晶性が極めて高く、有機 dendrimer としては世界最大の分子量 4,600 g/mol である G3COPV2 においても、高品質な単結晶を形成します。

得られた単結晶を用いて X 線構造解析を行ったところ、G1COPV2 においては、結晶の長軸に沿う方向に  $\pi$  共役面が並ぶのに対し、G2- および G3COPV2 においては、結晶の長軸方向に対し  $\pi$  共役面がほぼ直交していることがわかりました (図 2a-c)。励起光および発光の偏光特性について調べると、これらのマイクロ結晶には明確な偏光依存性があることが明らかになりました。特に、G2- および G3COPV2 において、カルバゾールデンドロン部分は様々な偏光面の光を吸収し、効率的に COPV2 へ光エネルギー移動<sup>注 10)</sup> することを示しました (図 2j-o)。これは、「全ての方向に対して等方的な光物性を示す」という、従来の dendrimer 固体の常識を覆す新しい発見です。

さらに、作製したマイクロ結晶をフェムト秒レーザー<sup>注 11)</sup> で光励起し、発光スペクトルを測定した結果、いずれの結晶においても、480–500 nm 付近に鋭く周期的な発光ピークを観測しました (図 3a-c)。発光強度の励起光強度依存性プロットが、明確な非線形性を示したことから、マイクロ結晶からのレーザー発振を明らかにしました (図 3d-f)。レーザー発振閾値は、G2COPV2 で最小値 ( $66 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) を示しました。この理由として、以下の 2 つの要因が考えられます。(1) 結晶内の COPV2 の分子配向により、光の閉じ込めの方向 (結晶の長軸方向) に向けて効率的に COPV2 からの発光が生じる。(2) 結晶端面からの光の漏れ出しが、G2COPV2 で最も少なく、光閉じ込め効率が高い (図 4)。

## 今後の展開

本研究結果から、光捕集効果を用いた効率的な有機マイクロ結晶レーザー材料の作製指針が提案されます。また、発光部位を異なる発光波長をもつ分子に置き換えることで、フルカラーのレーザー発振結晶の構築が可能となると考えられます。今後、マイクロメートルスケールのレーザー光源としての応用や、光回路、化学・バイオセンシングとしての応用が期待できます。

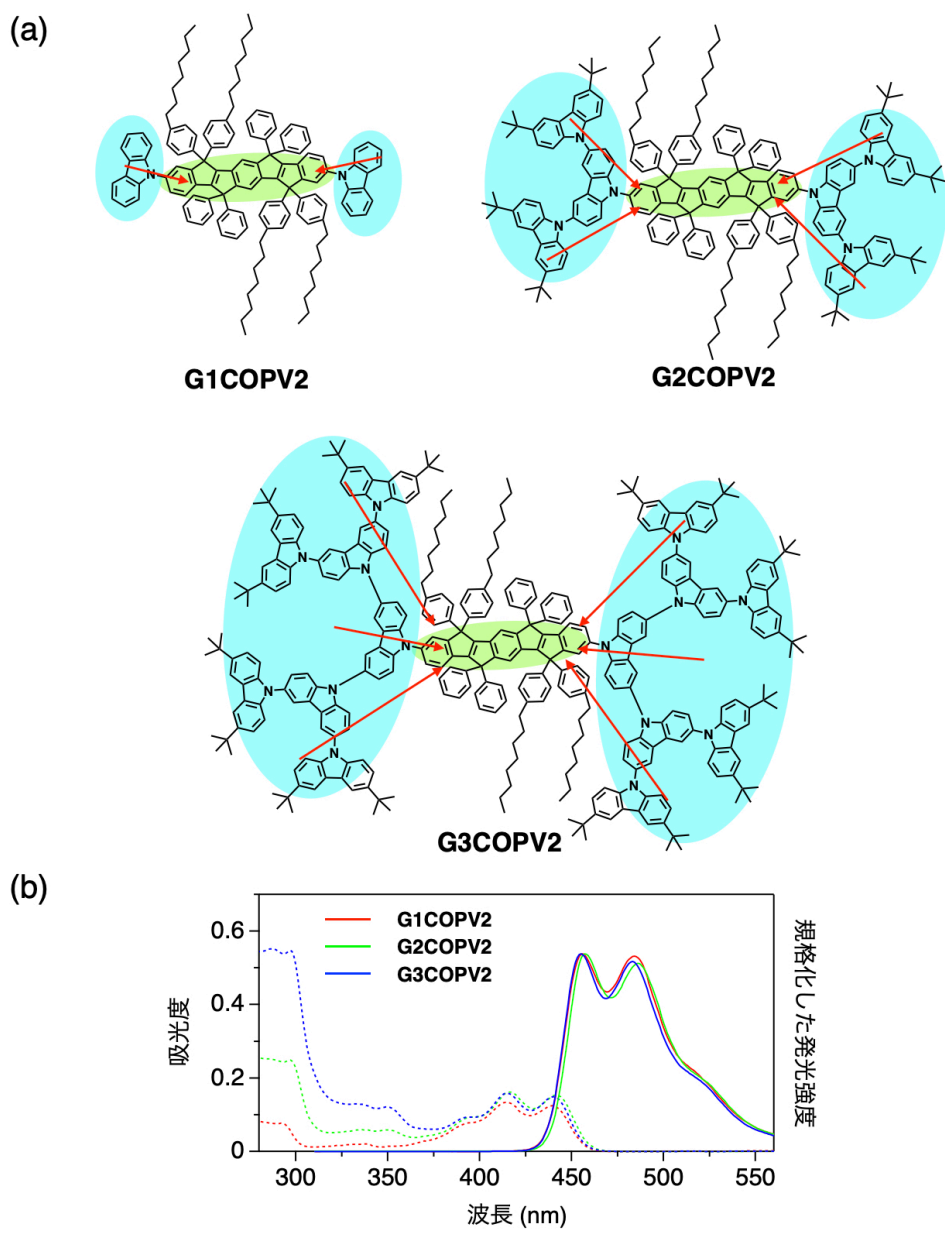


図 1. (a) G1-G3COPV2 の分子構造。青：カルバゾールデンドロン(光捕集部位)、緑：COPV2(発光部位)、赤矢印：光エネルギー移動の方向。(b) G1-G3COPV2 のクロロホルム溶液の吸収スペクトル(破線)および発光スペクトル(実線)。発光スペクトルの励起波長：290 nm(カルバゾール励起)。

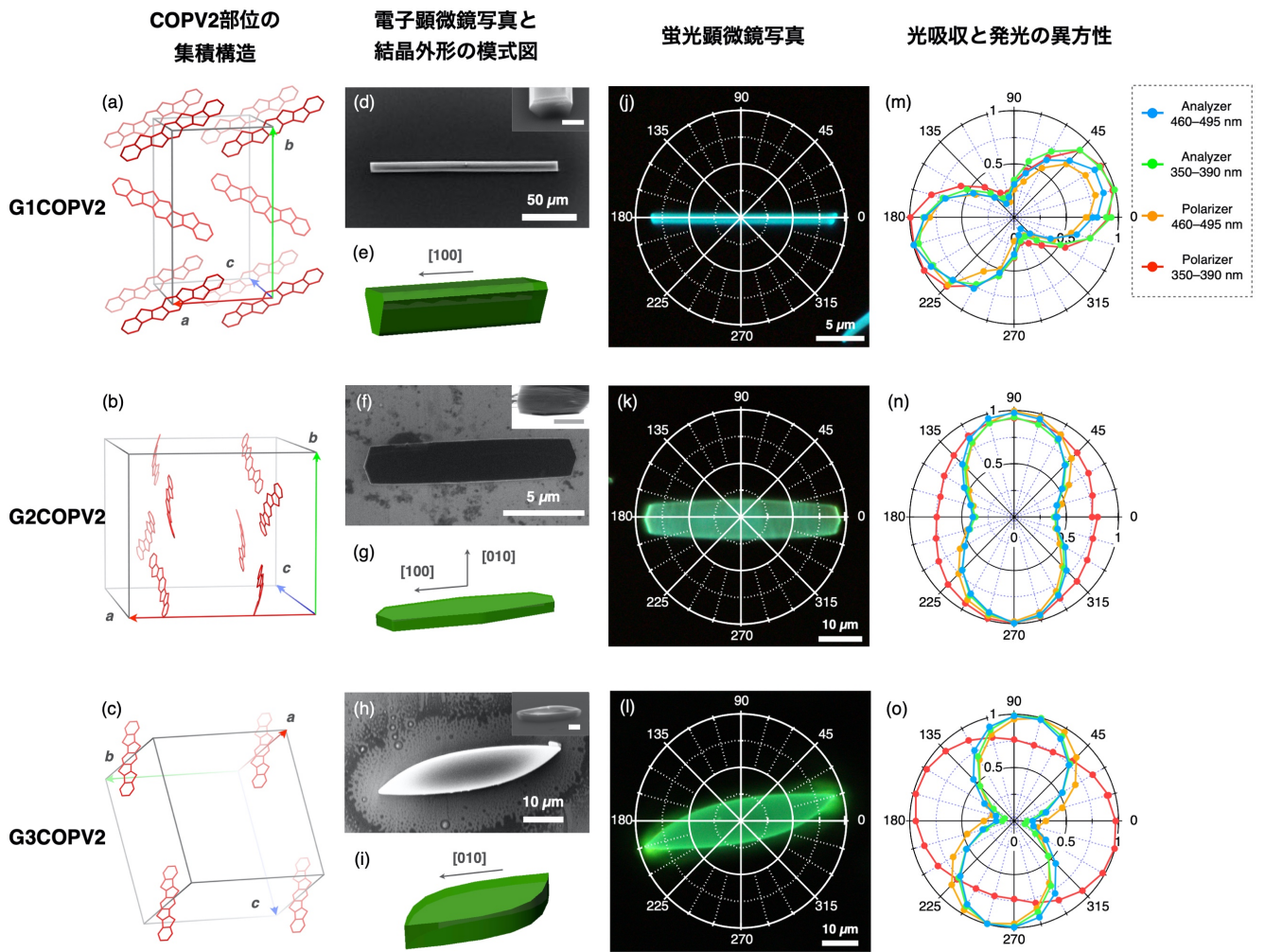


図 2. *GrCOPV2* マイクロ結晶中の分子配列構造 (a–c)と得られたマイクロ結晶の電子顕微鏡写真 (d–i)、蛍光顕微鏡写真 (j–l)、および光吸収・発光の偏光異方性 (m–o)。

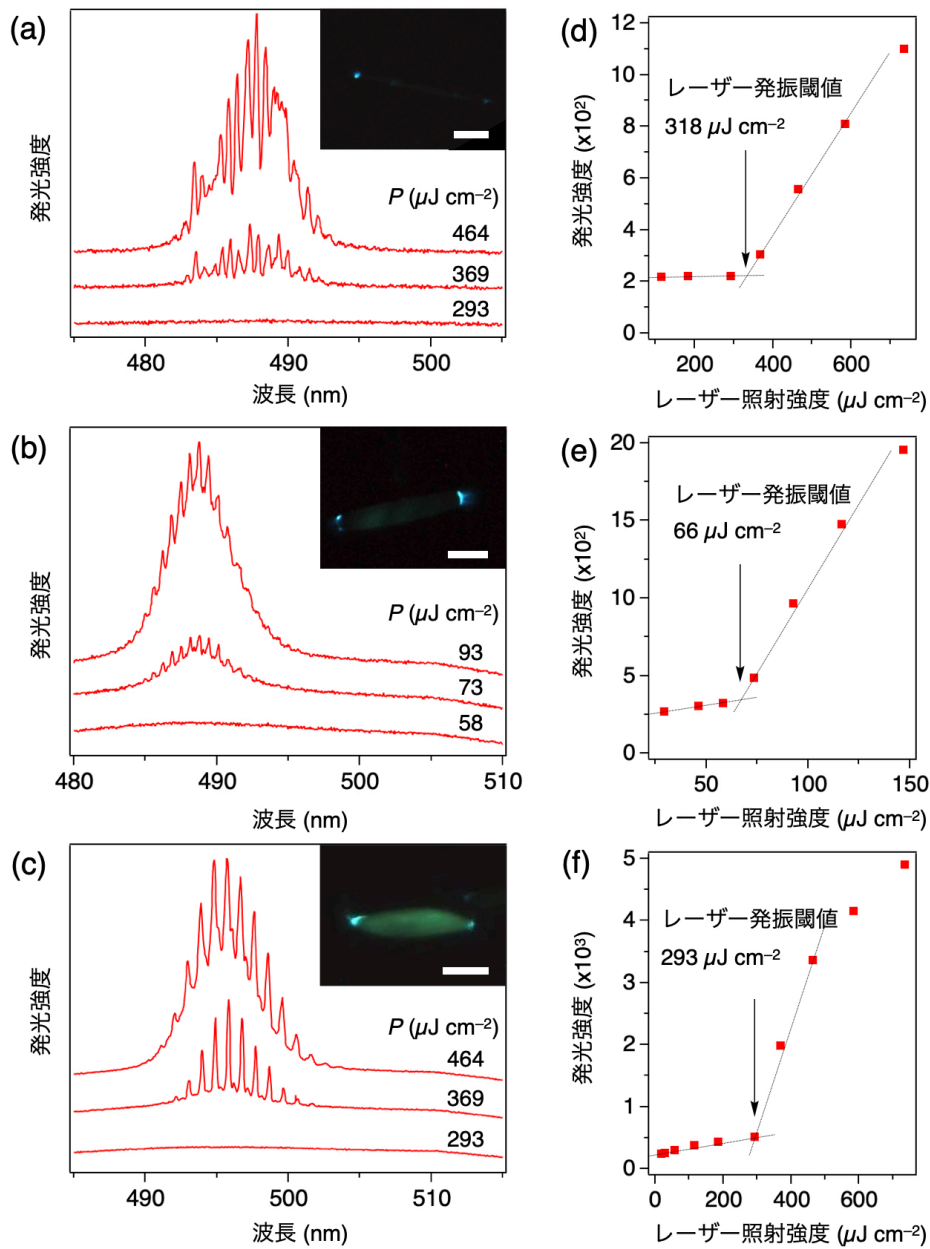


図 3. (a–c) GrCOPV2 マイクロ結晶のフェムト秒レーザー照射によるレーザースペクトルと蛍光顕微鏡写真(内挿図)。(d–f) 発光強度のレーザー照射強度依存性。記載の数値はレーザー発振閾値。

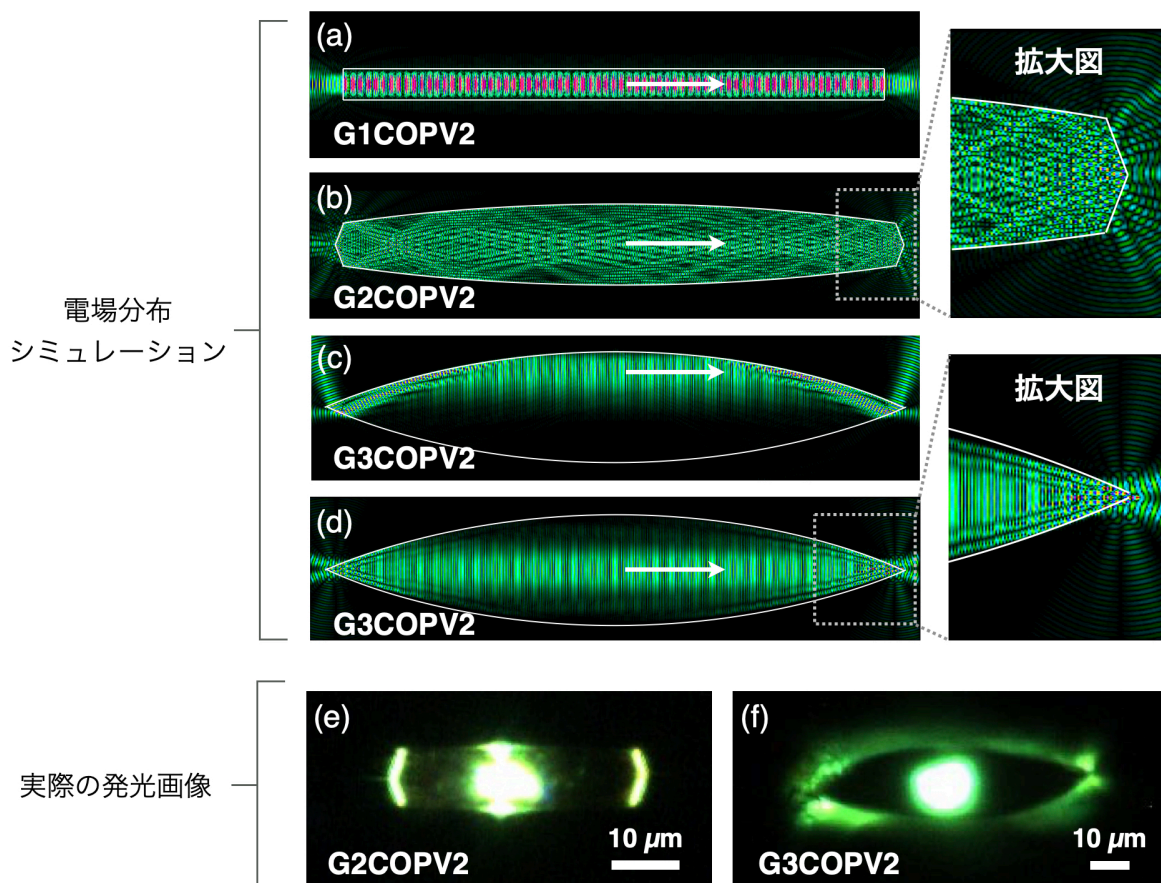


図 4. FDTD(有限差分時間領域法)シミュレーションによる G1COPV2(a)、G2COPV2(b)、および G3COPV2(c, d)。マイクロ結晶内部の電場分布、および端部からの光の漏れ出し。(e, f)G2COPV2 および G3COPV2 マイクロ結晶の中心をレーザー励起した際の結晶端面からの光の漏れ出しを示す蛍光顕微鏡写真。

### 用語解説

注1) 光捕集機能

広範囲に降り注ぐ光を吸収し、分子内の特定の部位へ光エネルギーを捕集する機能。

注2) 有機マイクロ結晶レーザー

有機物からなるマイクロ結晶を用いたレーザー素子。近年、新しいレーザー発振素子として期待されており、研究・開発が活発に行われている。

注3) 炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)

辻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<sup>[2]</sup>、2018年にはマイクロ結晶レーザーが<sup>[3]</sup>報告されている。

注4)  $\pi$ 共役系有機分子

$\pi$ 電子系を有する有機分子。発光特性や電気伝導特性を発現する。

注5) レーザー発振

外部から光エネルギーなどを吸収することにより、励起状態の原子数が基底状態より多くなり(反転分布状態)になり、その状態から放出された光が、共振器内部に閉じ込められることで増幅され、位相の揃った光が放射される現象。

注6) カルバゾールデンドロン

カルバゾール部位が樹状に連結して形成する分子部位。

注7) レーザー発振の低閾値(しきいち)化

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を閾値といい、この値より強く光励起を行うとレーザー発振が起こる。従って、閾値を低くすることがレーザー発振の高効率化において重要である。

注8) デンドリマー

中心から樹状に分岐した構造を有する巨大分子。

注9) アモルファス

原子や分子が、結晶構造をもたずに不規則に凝集した状態。

注10) 光エネルギー移動

光励起したエネルギー供与性分子からエネルギー受容性分子へ、励起エネルギーが移動する現象。

注11) フェムト秒レーザー

フェムト秒(1000兆分の1秒)オーダーのパルス幅をもつレーザー。1パルスあたりの光子(光子)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。本研究では300フェムト秒のパルスレーザーを用いている。

#### 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] M. Morales-Vidal *et al.*, “Carbon-bridged oligo(*para*-phenylenevinylene)s for photostable and broadly tunable, solution-processable thin film organic lasers” *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8548.
- [3] D. Okada *et al.*, “ $\pi$ -Electronic Co-crystal Microcavities with Selective Vibronic-Mode Light Amplification: Toward Förster Resonance Energy Transfer Lasing” *Nano Lett.* **2018**, 18, 4396–4402.
- [4] S. Nakajima *et al.*, “A fluorescent microporous crystalline dendrimer discriminates vapour molecules” *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2534–2537.

#### 掲載論文

【題名】 Single-crystalline Optical Microcavities from Luminescent Dendrimers

(発光性デンドリマーによる単結晶光共振器)

【著者名】 Kohei Iwai, Hiroshi Yamagishi, Colin Herzberger, Yuji Sato, Hayato Tsuji, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto, Fumio Sasaki, Hiroyasu Sato, Aswin Asaithambi, Axel Lorke, Yohei Yamamoto

【掲載誌】 *Angewandte Chemie International Edition* (DOI: 10.1002/anie.202000712)

#### 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

辻 勇人(つじ はやと)

神奈川大学理学部化学科 教授

アルブレヒト 建(あるぶれひと けん)  
九州大学 先導物質化学研究所 准教授

【報道に関すること】

筑波大学 広報室

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

TEL: 029-853-2040

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

九州大学 広報室

E-mail: koho@jimu.kyushu-u.ac.jp