

2021年6月8日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学
国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST)

有機マイクロ球体から発生する円偏光発光の角度依存性を実証

円偏光発光 (Circularly Polarized Luminescence, CPL) は、偏光面が右または左回りに回転しながら伝搬するキラル (鏡像異性) な光が生じる現象で、立体視デバイスや量子コンピュータへの応用が期待されています。分子や分子集合体から発生する CPL には角度依存性があることが長らく予測されてきましたが、実証はされていませんでした。

今回、本研究グループは、キラルな側鎖を持つ π 共役ポリマーの自己組織化により、巨大な非対称強度で CPL を示す有機マイクロ球体を作製することに成功しました。また、このマイクロ球体は、外形は等方的な球体形状であるにも関わらず、内部に、ねじれ双極型配向と呼ばれる異方的ならせん分子配向が形成していることを見いだしました。さらに、マイクロ球体 1 粒子の角度分解 CPL を計測した結果、分子配向方向に対する CPL の角度依存性の実験的な実証に成功しました。

本研究は、次世代型の光技術に有用な異方性円偏光発光マイクロ素子の開発につながるとともに、キラルな光物質相互作用やトポロジカル欠陥の学理を調査するための理想的な研究対象となることが期待されます。

研究代表者

筑波大学数理物質系

山本 洋平 教授

研究の背景

鏡に映った鏡像と元の像を重ね合わせることができない（キラルな）構造は、分子から宇宙に至るまで自然界の様々な階層のスケールで普遍的に見られます。らせんはキラルな性質を持つ形状の一つであり、発光色素がらせん状に積み重なったらせん分子集合体は、偏光面が右または左に回転しながら伝搬する円偏光を放射します(Circularly Polarized Luminescence, CPL)。円偏光は、立体視デバイスや量子コンピュータ等への応用が期待されており、らせん分子集合体は、その光源として近年盛んに研究が行われています。らせんという 1 次元的な集積秩序の原理上、CPL には角度依存性があることが予測されていますが、実際に分子集合体を用いた CPL の角度依存性は実証されてきませんでした。これには、従来知られているらせん分子集合体は CPL の非対称強度^{注1)}が低く、また集合体の機械的な強度が弱いため、1 つの分子集合体に着目した発光異方性の実証が困難であったという背景がありました。

研究内容と成果

本研究では、キラルな側鎖を持つ発光性の π 共役ポリマー^{注2)} ((*S,S*)-PFBT と (*R,R*)-PFBT、図 1a, f) を用いて、それぞれの自己組織化^{注3)}マイクロ球体 (μ -(*S,S*)-PFBT と μ -(*R,R*)-PFBT、図 1b, c, g, h) を作製しました。一般に、等方的な球状の分子集合体の内部では、分子もまた等方的に凝集しています。しかしながら、今回作製したマイクロ球体内部を偏光顕微鏡 (Polarized Optical Microscopy, POM) で観察すると、秩序高い異方的な分子配向の形成を示唆する明瞭な複屈折が見られました (図 1d, i)。また、対掌体^{注4)}である μ -(*S,S*)-PFBT と μ -(*R,R*)-PFBT は、POM 観察の際に生じる縞模様が鏡像の関係にありました (図 1e, j)。マイクロ球体の断面を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) と POM で観察した結果、球体内部では上下に 2 つの欠陥が極点として存在し、極点を結ぶ極軸に対し垂直な方向へポリマー主鎖がらせん配向した構造が形成されていることが明らかになりました (図 1k-q)。この特異な配向構造はねじれ双極構造と呼ばれ、液晶液滴が示すトポロジカル欠陥^{注5)}構造の一つです。一方、分子の自己組織化により、このような配向構造が固体で発現した事例は、本研究が初めてです。

得られたマイクロ球体は、大気中でもその形状と配向構造を安定に保ち、球体 1 粒子を微細な金属針の先端に取り付けることが可能なほどの機械的強度を持ちます (図 2a)。球体 1 粒子が示す複屈折の角度異方性を調査した結果、双極軸に対する回転(ϕ)においてはスパイラル状の POM 模様を示すのに対し (図 2b, d)、双極軸に直交する軸に対する回転(θ)に対しては回転角度に依存した POM 模様の変化を示しました (図 2c, e)。この結果は、ねじれ双極構造がもつ軸対称な異方的分子配向構造とよく一致し、球体内部の双極軸の方位角(ϕ, θ)と POM 模様とが関連付けられました。

マイクロ球体の形成プロセスの継時変化を追跡したところ、自己組織化を促進する緩やかな貧溶媒蒸気の拡散に伴い、①液-液相分離^{注6)}によるキラル PFBT の濃厚なポリマー液滴の形成、②液滴内部におけるリオトロピック液晶^{注7)}相転移が誘起するねじれ双極構造の形成、③配向を維持した脱溶媒と固体化、という階層的な自己組織化プロセスが明らかになりました (図 3)。これにより、ねじれ双極構造が発現する鍵は、液晶液滴の形成と緩やかな脱溶媒プロセスにあることが分かりました。

機械的強度と巨大な非対称強度を満たすこのマイクロ球体は、らせん分子配向の異方性と CPL の異方性の相関を探索するのに格好の分子集合体といえます。そこで、まず、基板上に散布した球体 1 粒子からの CPL 計測により、CPL の放射を確認しました (図 4)。しかし、基板上に散布したマイクロ球体の双極軸の向きは不揃いであり、このままでは CPL の異方性の実態は分かりません。そこで、微細な金属針の先端に取り付けた球体 1 粒子を用いて、その CPL の角度分解計測を行いました。その結果、CPL は双極軸方向へ 0.2 程度の非対称強度であるのに対し、らせん分子配向軸に平行な赤道面方向へは 0.5 に至る巨大な非対称強度が観測されました (図 5)。これにより、マイクロ球体のらせん分子配向軸方向と双極

軸方向の間には約 2.5 倍の角度異方性が存在することが明らかになりました。このように、機械的強度と巨大な非対称強度を併せ持つ、ねじれ双極型マイクロ球体を用いることで、長らく予測されてきた CPL の分子配向方向に対する角度依存性が、初めて実験的に実証されました。

今後の展開

今回作製したマイクロ球体は、異方的に巨大な円偏光を放出するマイクロメートルスケールのキラル光源として機能することから (図 6)、高輝度液晶ディスプレイ用光源や 3D ディスプレイなどへの応用が考えられます。また、球体の大きさやらせん配向の周期を調整することで、異なるねじれ配向構造を誘起し、さらなる機能が発現できる可能性があります。さらに、数マイクロメートルという微小さと強いキラル性を併せ持つマイクロ球体は、キラルな物質が左右円偏光に対して示す性質やトポロジカル欠陥構造の学理を研究する上で格好の対象であり、材料化学から基礎物理・光学に大きな発展をもたらすことが期待されます。

参考図

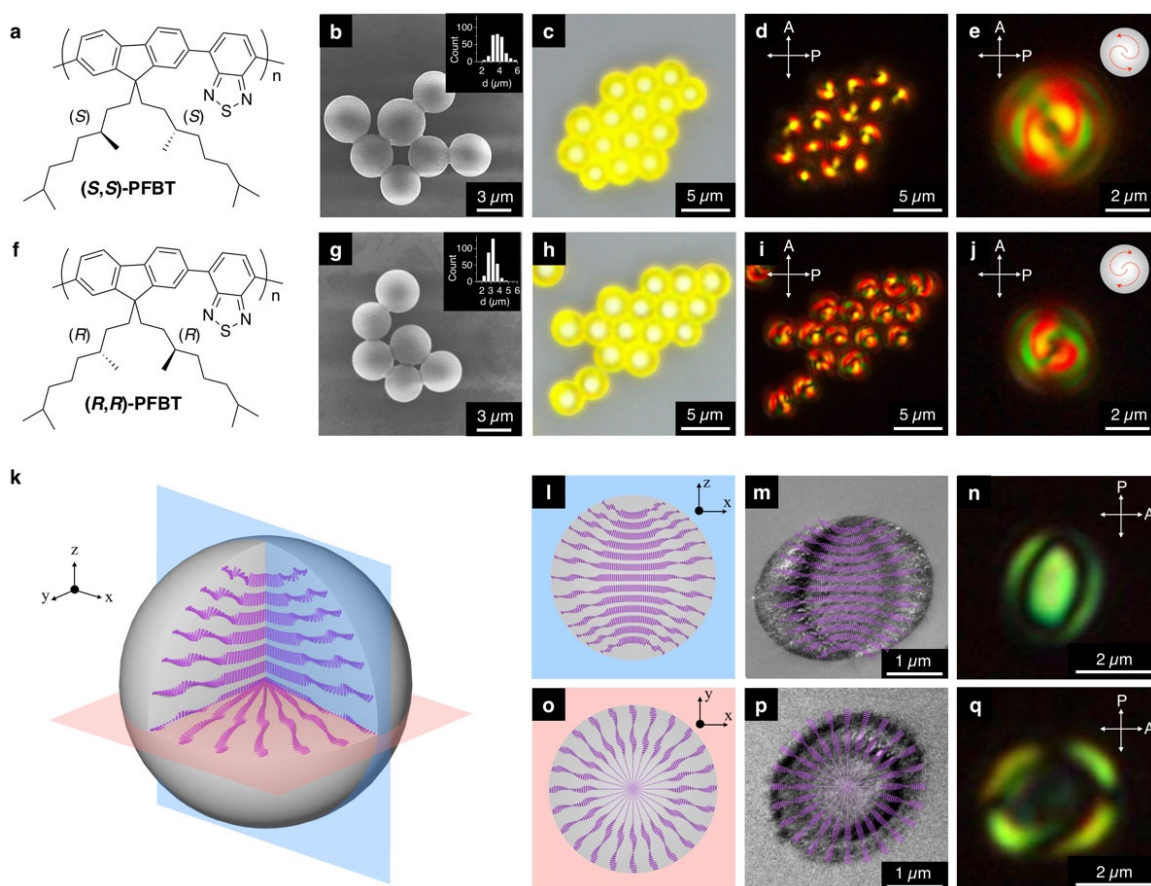


図 1 本研究で用いたキラル π 共役ポリマーの (S,S)-PFBT (a) と (R,R)-PFBT (f) の分子構造。 μ -(S,S)-PFBT と μ -(R,R)-PFBT の SEM 画像 (b, g)、光学顕微鏡画像 (c, h)、POM 画像 (d, i)。(μ -(S,S)-PFBT と μ -(R,R)-PFBT がそれぞれ示す左回り (e) および右回り (j) のスパイラル POM 模様。マクログ球体内部のねじれ双極構造の 3 次元モデル (k) ならびに x-z 断面図 (l) と x-y 断面図 (o) の 2 次元平面モデル。2 次元平面モデル (l) に対応する TEM 画像 (m) と POM 画像 (n)、および、2 次元平面モデル (o) に対応する TEM 画像 (p) と POM 画像 (q)。

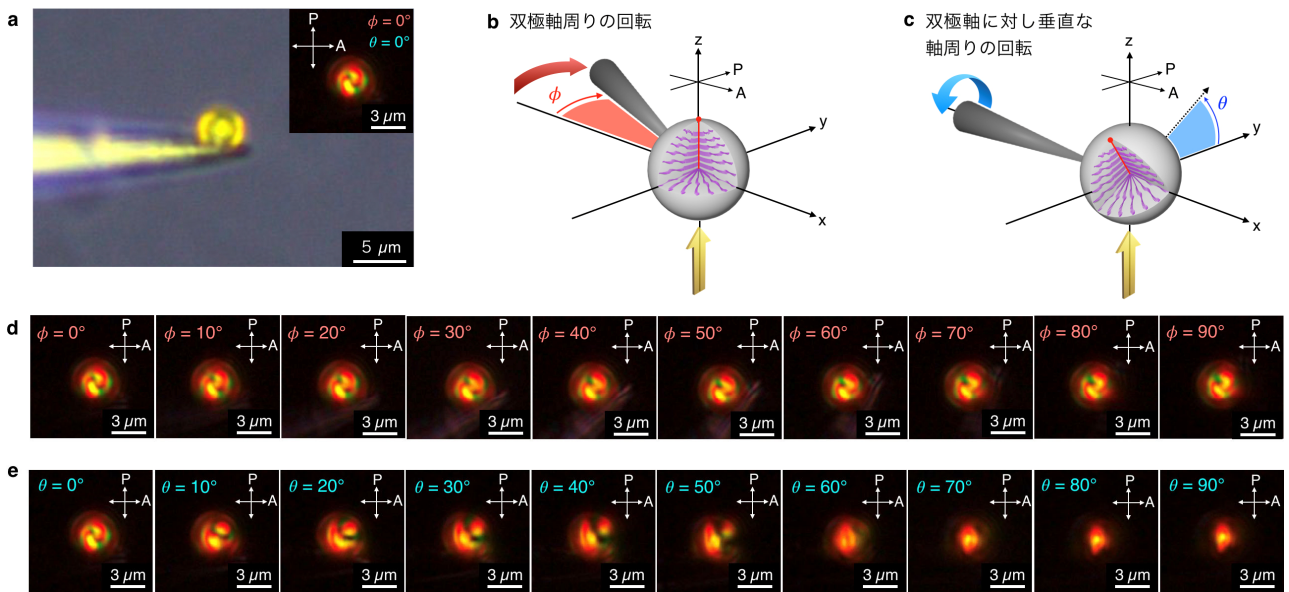


図2 (a) 微細な針の先端に取り付けた μ -(S,S)-PFBT とスパイラル POM 模様。(b, c) 球体 1 粒子の双極軸周りの回転 (ϕ) 操作と双極軸に対して垂直な軸周りの回転 (θ) 操作の模式図。(d) 双極軸周りの回転 (ϕ) に対してマイクロ球体が示すスパイラル状 POM 画像と、(e) 双極軸に対して垂直な軸周りの回転 (θ) に対する角度依存 POM 画像。

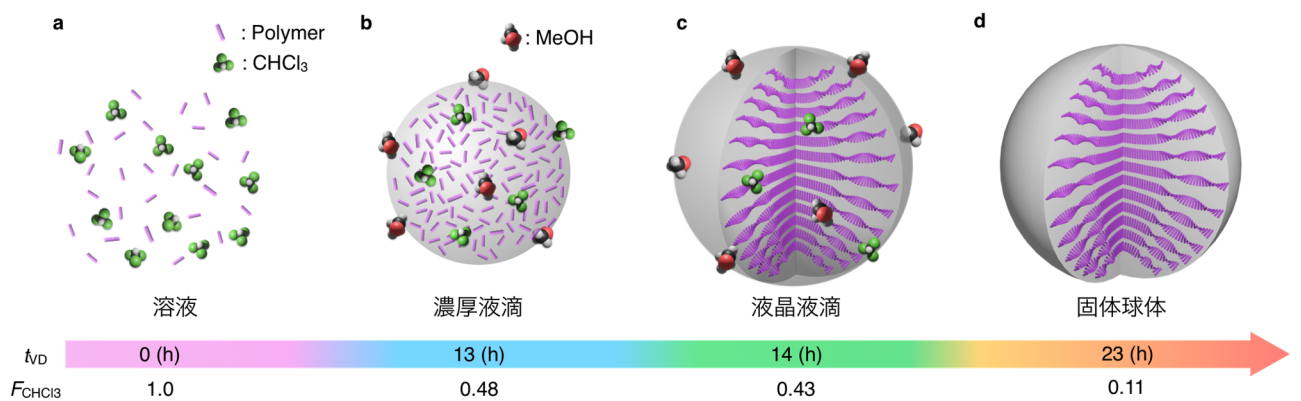


図3 ねじれ双極型マイクロ球体形成プロセスのモデル図。ねじれ双極型の固体マイクロ球体 (d) は、溶液状態 (a) から濃厚液滴 (b)、リオトロピック液晶液滴 (c) の階層的な自己組織化の進行により形成する。

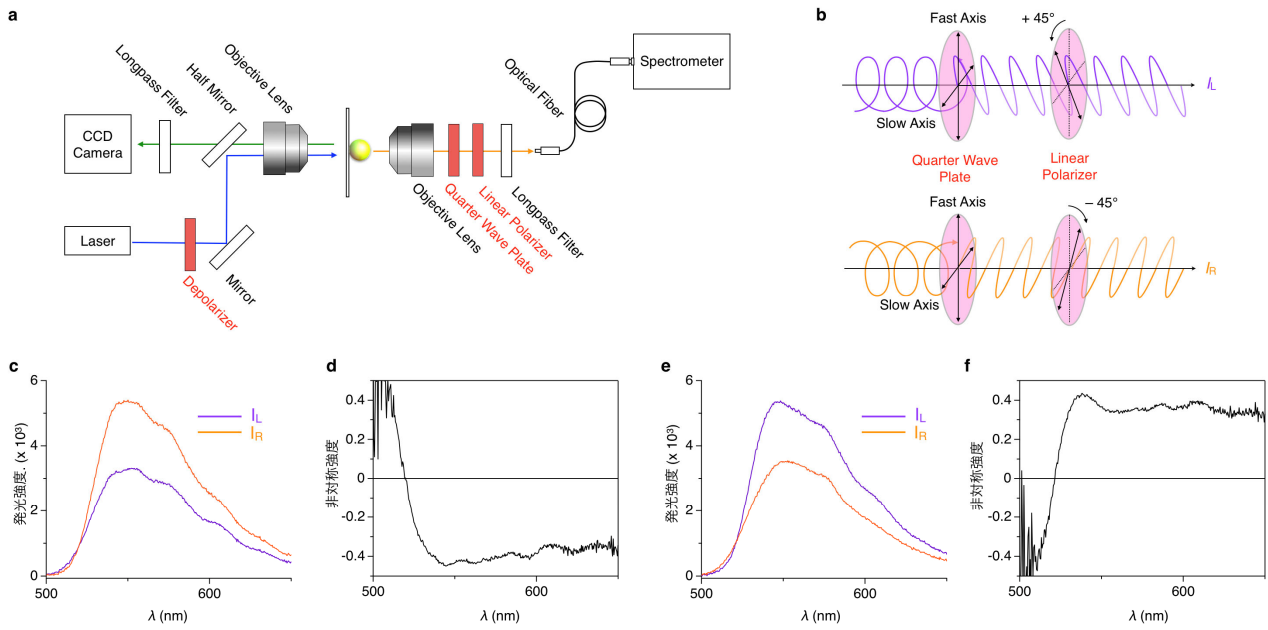


図4 (a) 顕微円偏光分光光学系の模式図。(b) 4分の1波長板と直線偏光板を用いた円偏光発光検出の原理。(c) μ -(*S,S*)-PFBT1 粒子の円偏光発光スペクトルと、(d) 非対称強度の波長依存性。(e) μ -(*R,R*)-PFBT1 粒子の円偏光発光スペクトルと、(f) 非対称強度の波長依存性。

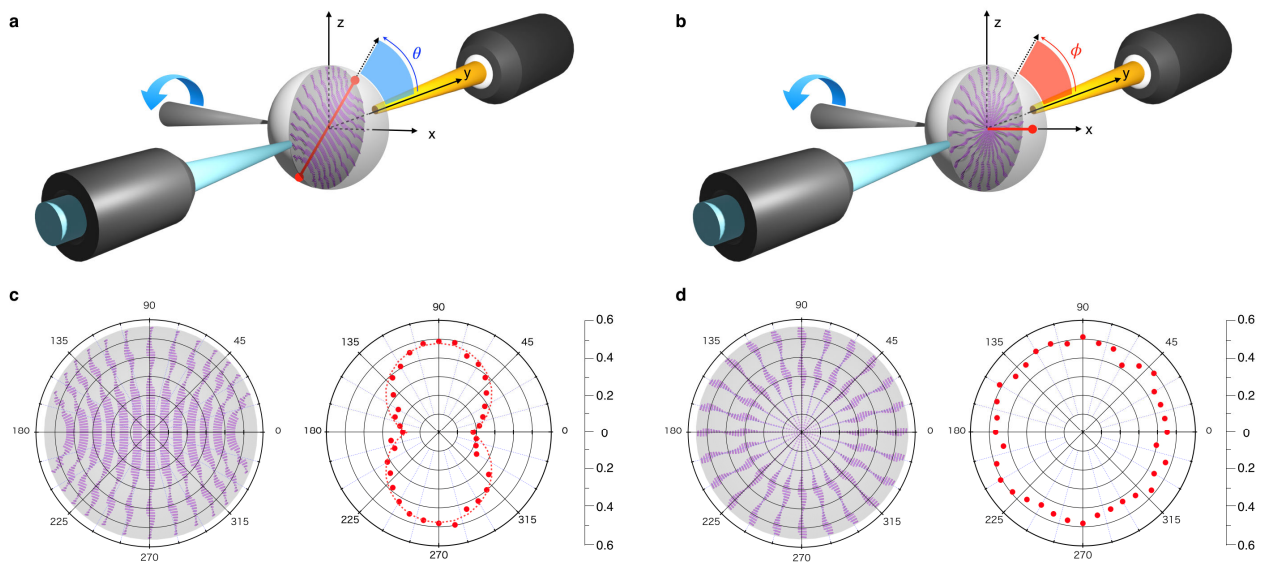


図5 (a) μ -(*S,S*)-PFBT1 粒子の θ 方向への回転と、(b) ϕ 方向(双極軸周り)への回転に対応する角度分解CPL計測の模式図。(c) θ 方向への回転、および(d) ϕ 方向(双極軸周り)への回転に対する断面構造と、CPL計測で得られた非対称強度の角度依存プロット。

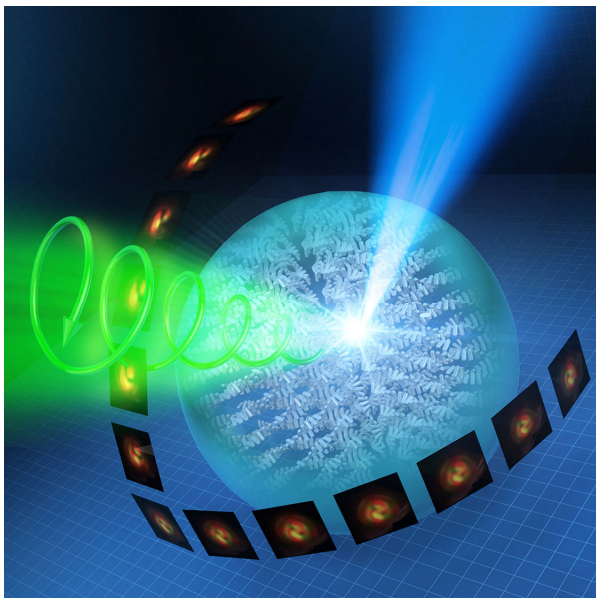


図6 ねじれ双極ポリマー球体からの角度異方的円偏光発光の模式図。

用語解説

注1) 非対称強度

円偏光発光に含まれる右円偏光と左円偏光の強度比の指標であり、最大値は2である。非対称強度が2に近いほど純度の高い円偏光の放出を意味し、光源としてより有用である。一般に、分子単体でのCPLの場合は0.001程度であるが、可視光波長程度の周期でらせん分子集合体を形成することで非対称強度は0.1を超えるものもある。

注2) π 共役ポリマー

π 電子系を有する有機分子が連なったポリマー。発光特性や電気伝導特性を発現する。

注3) 自己組織化

分子が自発的に集まり、集合体を形成する特性。

注4) 対掌体

鏡像異性体の関係にある分子の組み合わせを指す。

注5) トポロジカル欠陥

限定的な空間で分子が配列しようとした際に生じる構造欠陥の特異点。

注6) 液-液相分離

溶液が、濃度の濃い濃厚相と濃度の低い希薄相に、液体のまま分離する挙動。

注7) リオトロピック液晶

溶媒が存在する環境で分子が高濃度化した際に発現する液晶相。

研究資金

本研究は、科学技術振興機構 CREST「自己組織化トポロジカル有機マイクロ共振器の開発」（研究代表者：山本洋平(JPMJCR20T4)）、ACT-X「細胞トラッキングのための生体適合性レーザー発振子の開発」（研究者：山岸洋(JPMJAX201J)）、日本学術振興会 科研費補助金 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」（研究代表者：山本洋平(JP16H02081)）、新学術領域研究 π 造形科学「様々な励起プロセスを介した π 電子球体への発光閉じ込めと共鳴発光の変調」（研究代表者：山本洋平(JP17H05142)）、2国間共同研究「Electrically driven semiconducting polymer whispering

gallery mode lasers and its applications in nanooptics」(研究代表者：山本洋平(BBD30033)、Jer-Shing Huang(57402047))、特別研究員奨励費「自己集合化 π 共役ポリマー球体を利用した電界発光 WGM 光共振器の開発」(研究代表者：大木理(JP19J20398)) などによる支援を受けて行われた。

掲載論文

【題名】 Robust Angular Anisotropy of Circularly Polarized Luminescence from a Single Twisted-bipolar Polymeric Microsphere

(ねじれ双極ポリマー球体 1 粒子からの角度異方的な円偏光発光)

【著者名】 Osamu Oki, Chidambar Kulkarni, Hiroshi Yamagishi, Stefan C. J. Meskers, Zhan-Hong Lin, Jer-Shing Huang, E. W. Meijer, and Yohei Yamamoto*

【掲載誌】 *Journal of the American Chemical Society*

【掲載日】 2021 年 6 月 4 日

【DOI】 10.1021/jacs.1c03185

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

URL: https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~yamamoto_lab/Homepage_Japanese/toppu.html

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

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

科学技術振興機構 広報課

TEL : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho@jst.go.jp

【JSTに関すること】

嶋林 ゆう子 (しまばやし ゆうこ)

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

TEL: 03-3512-3531 FAX: 03-3222-2066

E-mail: crest@jst.go.jp