

高発光性を示す柔軟性有機単結晶における蛍光導波及び光共振

松尾 匠^A, 林 正太郎^{A, B}

Optical waveguiding and resonance in highly luminescent flexible organic single crystals

T. Matsuo^A and S. Hayashi^{A, B}

We fabricated a flexible and red-emissive microcrystal fiber composed diketopyrrolopyrrole (DPP) and alkoxy side chains. The crystals possess high photoluminescence (PL) quantum efficiency ($\Phi_{\text{PL}} = 0.45$), and exhibited micromechanical deformation. Owing to the flat surface of the crystal fibers, optical fringes appeared in the PL spectrum under focused laser beam excitation, which derived from Fabry-Pérot resonance in a pair of parallel crystal edges. The values of group refractive index (n_g) and Rabi splitting energy ($\hbar\Omega$) are large ($n_g = 3.7-6.0$, $\hbar\Omega = 1.38$ eV) suggesting a strong interaction between excitons and waveguiding photons. Optical waveguiding characteristics were investigated for a curved crystal fiber through spatially-resolved PL measurements. Photon leakage has not appeared through waveguiding the PL even in a crystal fiber with a quite small curvature radius of 11 μm , which possibly derived from the strong confinement of photons.

Keywords: Optical waveguiding, optical resonance, flexible organic single crystals

序

有機単結晶は一般的に脆性であるが、結晶構造によっては弾性や塑性といった柔軟性が発現する¹⁻⁵⁾。これらのうち蛍光性を有する π 共役系分子は柔軟性単結晶蛍光導波路として機能し、さらに光集積回路等の情報素子として機能することが報告されている⁶⁾。また、柔軟性を有しながら高い蛍光量子収率(PLQY)を同時に有する有機結晶は稀であるものの、増幅自然発光(ASE)を観測できる程度に高PLQY値を有するものもある³⁾。またナノ・マイクロサイズの柔軟性有機結晶光導波路作製において励起子ポラリトン形成に基づいて光を微小結晶空間に閉じ込め、これにより変形に伴う導波光ロスが抑えられると考えられている⁵⁾。以上を踏まえ我々は過去に報告された分子結晶の中から高蛍光性と柔軟性を併せ持つ分子を探索したところ、剛直な π 骨格として知られるジケトピロピロール(DPP)の誘導体である分子**1**(図1a)が高い蛍光量子収率とともに柔軟性を発現することを見出した^{4,7)}。今回、その柔軟性発現機構と蛍光導波特性を報告する。

1 実験

クロロホルムを良溶媒、メタノールを貧溶媒として溶媒拡散法を用いて結晶作製を行った。また図2に示すセットアップを用いて全ての蛍光スペクトル測定を行った。蛍光特性の議論を行う上で分子軌道計算を時間依存密度汎関数理論(TD-DFT)法にて行った(汎関数: CAM-B3LYP, 基底関数: 6-311G(d,p))。

2 結果と考察

分子**1**の結晶作製の結果、赤色発光を示すファイバー状結晶が得られた(図1b, 1c)。DPP骨格は高い電子アクセプター性を有する為電荷移動遷移に伴う蛍光バンドのブロードニングと蛍光量子収率の低下が考えられるが、結晶状態における蛍光スペクトルを測定すると振電遷移に由来する鋭い蛍光スペクトルが得られた(図1d)。この分子の結晶状態における蛍光量子収率は0.45であり、高発光性の有機単結晶材料であるといえる。

図2(a)に結晶構造から取り出した分子のコンフォメーションを表示した。^[8]DPPのケトンに分子内水素結合が示唆され、これが分子の平面

著者連絡先 matsuo.takumi@kochi-tech.ac.jp

A 高知工科大学 理工学群 (〒782-8502 高知県 香美市 土佐山田町 宮ノ口 185 居室 B308)

B 高知工科大学 分子デザイン研究センター (〒782-8502 高知県 香美市 土佐山田町 宮ノ口 185)

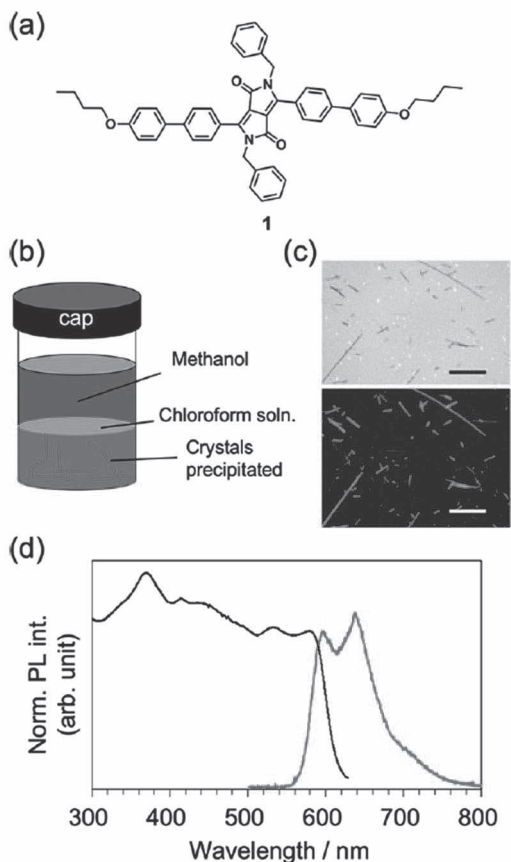


図 1 (a) 分子 **1** の化学構造. (b) 結晶作製の方法. (c) 得られたファイバー状結晶の白色光下での顕微鏡像と蛍光像 (Scale bar 200 μm). (d) ファイバー状結晶の蛍光及び蛍光励起スペクトル. Reprinted with a permission from *J. Phys. Chem. Lett.* 2023, 14, 6577–6582. Copyright (2023) American Chemical Society.

性向上に寄与していることがわかった。また図 2b, 2c にパッキングモチーフを表示した。DPP 同士での π - π スタッキングによって 2 つの分子が強く束縛されていることがわかった。また図 2c 2d) に bc 面及び ac 面に投影した結晶構造を示した。図 2c に示したように、DPP の層とアルコキシから成る層が、 c 軸方向に交互に積層していることがわかった。また図 2d に示したようにアルコキシ同士での絡まりが無いことから、このアルコキシ層において分子間相互作用が弱いということが示唆され、このアルコキシ層で層ずれを起こすことによって変形が誘発されていると解釈した。作製した結晶をガラス基板上にマウントし、これをピンセットにてハンドリングすると変形機能を有していることがわかった(図 2e)。さらに分子軌道計算を行ったところ、HOMO 及び LUMO ではいずれも軌道が DPP 主骨格及びジフェニルに分布して

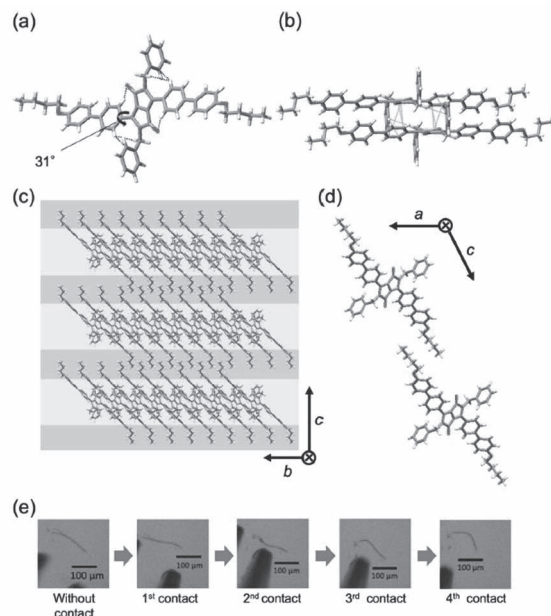


図 2 (a, b) 分子 **1** の結晶中におけるコンホメーション及び 2 分子間パッキング. (c, d) bc 面及び ac 面に投影した分子 **1** の結晶構造. (e) ガラス基板上でのファイバー結晶の変形. Reprinted with a permission from *J. Phys. Chem. Lett.* 2023, 14, 6577–6582. Copyright (2023) American Chemical Society.



図 3 HOMO (左)及び LUMO (右)の分子軌道. Reprinted with a permission from *J. Phys. Chem. Lett.* 2023, 14, 6577–6582. Copyright (2023) American Chemical Society.

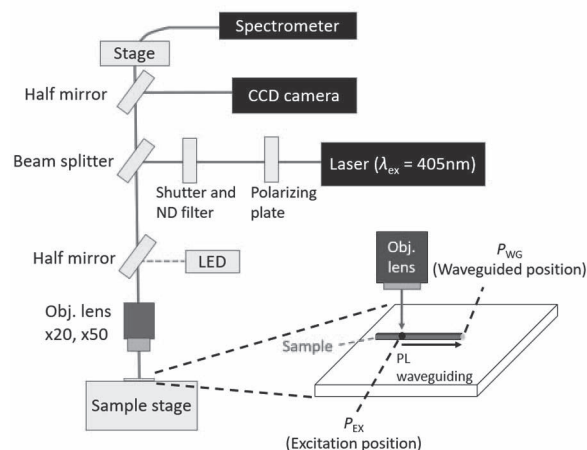


図 4 顕微蛍光スペクトル測定用セットアップ. Reprinted with a permission from *J. Phys. Chem. Lett.* 2023, 14, 6577–6582. Copyright (2023) American Chemical Society.

いることがわかり、HOMO-LUMO 間で軌道がよく重なっていることがわかった(図 3)。このことから分子 **1** は赤色発光する結晶でありながら電荷移動性が小さい蛍光材料であることがわかった。

さらに顕微蛍光スペクトル測定装置 (図 4) を用いて、蛍光導波効率の評価を行った。結果を図 5 に示した。得られたファイバー状結晶を 5 μm 程度に集光された CW レーザ光($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$)にて局所励起すると、励起位置からの蛍光は結晶ファイバー内を自己導波して結晶端から導波光が放出された。測定はファイバー結晶を曲率半径 11 μm まで極端にカーブさせた結晶 (図 5a) と全く変形を伴わない結晶 (図 5b) の 2 種類で行った。測定はいずれもガラス基板上に単離した状態で行った。またカーブ変形させた結晶は変形状態でガラス基板に物理的に吸着させることにより、カーブ形状を維持させた。図 5(a, b)にそれぞれの結晶サンプルにおける各導波距離 D (μm)での蛍光像を示した。また D は

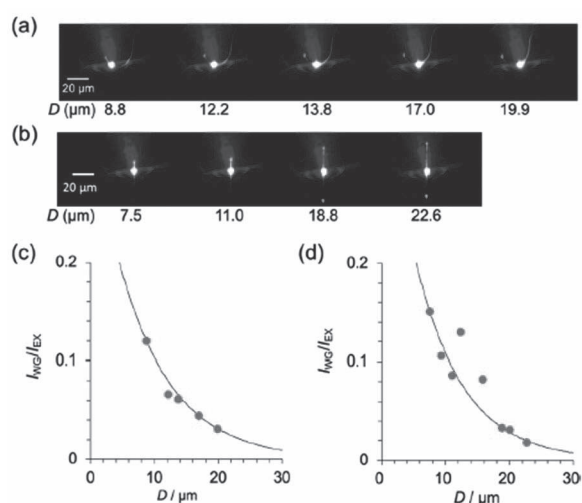


図 5 (a)カーブしたファイバー状結晶と (b) 変形していないファイバー状結晶についての各導波距離 D における蛍光像. (c, d) $I_{\text{WG}}/I_{\text{ex}}$ vs. D プロットとフィッティングカーブ. Reprinted with a permission from *J. Phys. Chem. Lett.* 2023, 14, 6577–6582. Copyright (2023) American Chemical Society.

結晶上での励起位置と結晶端の距離を見積もることで算出した。励起スポットでの蛍光強度 I_{ex} と導波光の蛍光強度 I_{WG} の比 $I_{\text{WG}}/I_{\text{ex}}$ を各導波距離 D について算出し、そのプロットをカーブしたファイバー結晶と曲げ変形のない結晶についてそれぞれ図 5c, 図 5d に示した。これら

プロット群を下記の式にてフィッティング解析し、減衰係数(μm^{-1})を算出したところそれぞれ 0.121, 0.134 μm^{-1} という値となり大きな違いは見られなかった。この結果から分子 **1** の結晶は曲げ変形によるクラック発生など、導波効率を減少させる要因が少ないことが示唆された。図 5a の蛍光像からも、曲げ変形による導波光漏れは見られず、結晶端からの発光が顕著であることが見て取れる。以上のようにこのファイバー状結晶はクラックを伴わずに極端に小さな曲率半径にまで曲げ変形可能である単結晶材料であることが示された。

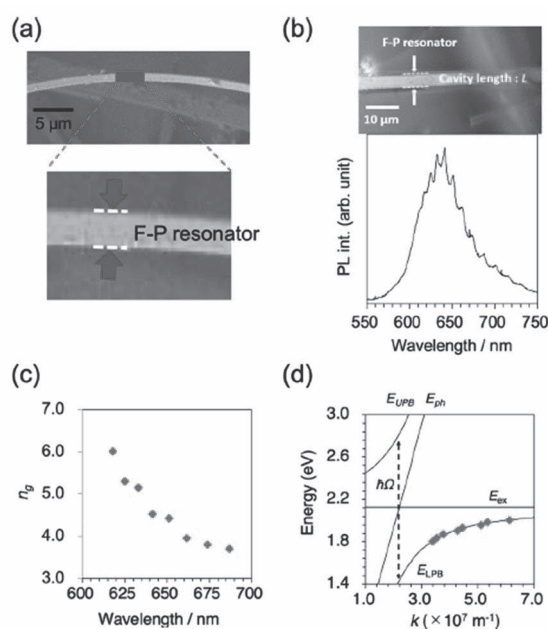


図 6 (a) ファイバー状結晶の SEM 像. (b) F-P 共振モードを伴った蛍光スペクトル. (c) 群屈折率 n_g の波長分散プロット. (d) E - k プロット及び LPB としてのフィッティングカーブ. Reprinted with a permission from *J. Phys. Chem. Lett.* 2023, 14, 6577–6582. Copyright (2023) American Chemical Society.

次に光共振器としての機能評価を行った。蛍光性のファイバー結晶は自己蛍光導波路としての機能のみならず、フラットな結晶面が自己共振器として機能することがある。図 6a に得られたファイバー状結晶の SEM 像を示した。結晶表面がフラットであり、Fabry-Pérot (F-P)モードでの光共振に適した結晶モルホロジーであることが窺えた。次に図 4 に示した顕微分光セットアップを用いて単離した結晶 1 個を集光励起し、結晶端からの蛍光スペクトルを顕微測

定した。その結果、等間隔に鋭い共振ピークを伴った蛍光スペクトルが得られた。これは結晶端が自己共振器として機能することによる F-P 共振発光に由来すると考えられる。次に図 6b に示した測定サンプル結晶の顕微鏡像から見積もった共振器長 L (cm) とスペクトルのモード間隔 ΔE (cm^{-1}) から群屈折率 n_g を算出した。 n_g は L 及び ΔE の値から、 $n_g = 1/(2L*\Delta E)$ と記述される。この結果、ファイバー状結晶の発光帯において $n_g = 3.7\text{-}6.0$ という高い値が得られ、導波蛍光は高い屈折率によって効率よく結晶内に閉じ込められて導波している可能性があるとして解釈した (図 6c)。

導波蛍光の励起子-フォトン相互作用をさらに評価した。はじめに n_g 値の波長分散プロットを光共振方向への波数 k についての分散プロットに変換した。共振器長 L , プランク定数 h , ΔE を用い、 $k = \pi hc / (L\lambda\Delta E)$ より各共振ピーク波長における波数分散を求め、プロットを作成した (図 6d)。さらに励起子と光子の相互作用の結果形成される励起子ポラリトン状態のエネルギーは、励起子のエネルギー (E_{ex}) フォトンのエネルギー分散 (E_{ph})、ラビ分裂エネルギー ($\hbar\Omega$) を用いて次のように記述できる。

$$E_{\text{UPB,LPB}} = \frac{1}{2}(E_{\text{ex}} + E_{\text{ph}}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_{\text{ex}} - E_{\text{ph}})^2 + (\hbar\Omega)^2}$$

上記の式及びフォトンのエネルギー分散 $E_{\text{ph}} = (\hbar c / n_p)k$ を用いてフィッティング解析を行った結果、図 6d に示したプロットの分散は、励起子ポラリトンの下肢ポラリトンの分散曲線としてよくフィットした。このフィッティングの結果、 $n_p = 2.03$ という値が見積もられ、有機固体材料として妥当な屈折率値が得られた。また $\hbar\Omega = 1.38$ eV となり、大きな励起子-フォトン相互作用が存在することが示唆された。このような大きな励起子-フォトン相互作用により、極めて細い有機単結晶ファイバーにおいても導波効率を低減させることなく光導波が支持されていると解釈した。過去には数 μm 程度の曲率半径で変形させた有機マイクロリング結晶において、励起子ポラリトンが形成されることに由来して導波光漏れを低減させていることを示唆した例があり⁵⁾、本研究におけるファイバー結晶においても同様のメカニズムで導波光ロスを低減させている可能性があるとして解釈している。

まとめ

高い蛍光量子収率と柔軟性を併せ持つ分子材料を探索したところ、DPP を主骨格とし赤色発光を示す分子が柔軟性を発現することを見出した。この分子結晶では DPP 間で強い π - π 相互作用が見示され、側鎖のアルコキシ鎖は互いに弱い相互作用で束縛されていた。これに起因して柔軟性が発現していると解釈した。極端に曲率半径が小さくなるほどの曲げ変形においても導波効率は減少せず、これには励起子ポラリトン形成が起源にあると考えられた。柔軟性発現機構の解釈のため Crystal explorer を用いた Hirshfeld 表面解析やマイクロスケールでの結晶の押し込み変形を行うことによる応力-歪み曲線の評価を現在実施中である。

謝辞

本研究で用いた分子は筑波大学 神原貴樹教授、桑原純平准教授より提供していただいた。本研究の遂行にあたって日本学術振興会から科学研究費補助金の支援(22K14671)を受けて行った。また科学技術振興機構から創発的研究支援事業の支援(JPMJFR211W)を受けて行った。

参考文献

- [1] S. Hayashi, and T. Koizumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 2701 (2016).
- [2] L. Catalano, D. P. Karothu, S. Schramm, E. Ahmed, R. Rezgui, T. J. Barber, A. Famulari, and P. Naumov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 17254 (2018).
- [3] R. Huang, C. Wang, Y. Wang, and H. Zhang, *Adv. Mater.* **30**, 1800814 (2018).
- [4] T. Matsuo, J. Kuwabara, T. Kanbara, and S. Hayashi, *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 6577–6582 (2023).
- [5] K. Takazawa, J. Inoue, K. Mitsuishi, and T. Takamatsu, *Adv. Mater.* **23**, 3659–3663 (2011).
- [6] R. Chandrasekar, *Small* **17**, 2100277 (2021).
- [7] J. Kuwabara, T. Yamagata, T. Kanbara, *Tetrahedron* **66**, 3736–3741 (2010).
- [8] M. Warzecha, J. Calvo-Castro, A. R. Kennedy, A. N. Macpherson, K. Shankland, N. Shankland, A. J. McLean, C. J. McHugh, *Chem. Commun.* **51**, 1143–1146 (2015).