高発光性孤立 π 共役高分子マイクロ球体からの WGM 発光

筑波大院数理物質¹, Duisburg-Essen 大院物理², 物材機構³, JST-CREST⁴. ⁰櫛田創¹・ダニエルブラーム²・チェンジュンパン³・ダオタン³⁴・杉安和憲³・ 竹内正之³・石井智³⁴・長尾忠昭³⁴・アクセルロルケ²・山本洋平¹

【緒言】環状側鎖をもつ孤立 π 共役系高分子は結晶性が低く、 発光性が高い^[1]。これらの特徴を利用し、環状側鎖をもつモノ マー分子と様々な共役系分子との交互共重合体(Fig. 1)の自 己組織化による高発光性マイクロ球体の作製を検討をした^[2,3]。 得られた球体からの発光特性を評価した結果、発光が球体内部 に閉じ込められ干渉・共鳴することによる WGM 発光^[4]を観測 した。以前に報告した特性と比較し、蛍光量子収率は 7 倍、 WGM 発光ピークの Q 値は 1.5 倍向上した^[5]。

【結果・考察】 蒸気拡散法により、P1, P2, P3₀, P4₀, P4₁₂, P5₀, P5₁₂は、検討したすべての溶媒条件において球状構造体を形成 しなかった。一方、P3₁₂とP6 は特定の溶媒条件において、整 った球状構造体を形成することを見出した (Fig. 2)。DFT 計算 によりアリール部位のねじれについて求めた結果、球体を形成



Fig. 1. Molecular structures of isolated cojugated polymers P1–P6 used in this study.

しない P1, P2, P3₀, P4₀, P4₁₂, P5₀, P5₁₂は 40°以下のねじれ角であるのに対し、球体を形成した P3₁₂ と P6 は 50°以上のねじれ角を生じることを明らかにした。構成するアリール基のねじれが分子間の π スタッキングによる異方的な集積を抑制し、形状が等方的な球体を形成したと考えられる。ジクロロ メタン-アセトニトリルの組み合わせで得られた P6 の球体 (Fig. 2i) 1粒子からの発光スペクトルを 測定した結果、周期的な鋭い発光ピークを観測した (Fig. 2k)。このような発光は、球体内部で全反射 しながら閉じ込められた光の干渉による、いわゆる WGM 発光と考えられる。P6 は、発光波長領域 における屈折率が 1.6 程度と、空気の屈折率と比較して大きいことから、球内部において球面に沿う 方向に発生した発光は全反射し、外に出ることなく球の最大直径を周回する。1 周旋回したところで 光の位相が一致する場合に光波が強め合い、それ以外のところでは弱めあう結果、このような鋭い発 光が観測されたと考えられる。一方で、異なる溶媒の組み合わせ(クロロホルム-アセトニトリル)で作 製した P6 の球状構造体 (Fig. 2j) 1粒子からの発光スペクトルも測定したが、こちらからは明瞭な WGM 発光は観測されなかった (Fig. 2l)。真球とのずれの評価から、WGM 発光は球体の形状および 表面のなめらかさに非常に敏感であることを明らかにした。



Figure 2. SEM micrographs of air-dried suspensions of P1 (a), P2 (b), P3₀ (c), P3₁₂ (d), P4₀ (e), P4₁₂ (f), P5₀ (g), P5₁₂ (h), and P6 (i and j) self-assembled via vapor diffusion. The images in the red squares (d, i, j) indicate the formation of well-defined microspheres. (k, I) PL spectra of single spheres with different diameters prepared by self-assembly with CH₂Cl₂-MeCN (k) and CHCl₃-MeCN (l) and bulk films cast from solution of P6.

[1] C. Pan, K. Sugiyasu, Y. Wakayama, A. Sato, M. Takeuchi, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 10775–10779.

[2] T. Adachi, L. Tong, J. Kuwabara, T. Kanbara, A. Saeki, S. Seki, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, *135*, 870–876.
[3] L. Tong, S. Kushida, J. Kuwabara, T. Kanbara, A. Saeki, S. Seki, S. Furumi, Y. Yamamoto, *Polym. Chem.* 2014, *5*, 3583–3587.

[4] K. Tabata, D. Braam, S. Kushida, L. Tong, J. Kuwabara, T. Kanbara, A. Beckel, A. Lorke, Y. Yamamoto, *Sci. Rep.* 2014, *4*, 5902/1–5.

[5] S. Kushida, D. Braam, C. Pan, T. Dao, K. Tabata, K. Sugiyasu, M. Takeuchi, S. Ishii, T. Nagao, A. Lorke, Y. Yamamoto. *Macromolecules*, **2015**, *accepted*.