

研究の背景

マイクロサイズのレーザー共振器は、レーザーデバイスの微小化に加え、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。

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。その方法として、エネルギー移動 (FRET)^{注5)} を介して励起エネルギーを捕集し、エネルギー受容性分子^{注6)} の効率的な反転分布状態を形成する方法が提案されています。しかしながら、エネルギー供与性分子^{注7)} とエネルギー受容性分子を望みの割合で混合した有機結晶を作成することは通常困難であり、有機結晶における FRET レーザー^{注8)} の実現や、レーザー発振閾値の低減についての検証は十分に進められていませんでした。

研究内容と成果

本研究グループは、発光効率が高く光耐久特性に優れた π 共役有機分子である、炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV) を用いてマイクロ結晶の作製を検討しました。その結果、エネルギー供与性の COPV2 とエネルギー受容性の COPV3 を混合したマイクロ結晶が形成可能であることを見出しました (図 1)。作成したマイクロ結晶は、弱い励起光照射下では、COPV2 から COPV3 への FRET がマイクロ結晶内部で効率的に起こることが確認されました。

一方、フェムト秒レーザー^{注9)} による強励起下においては、COPV2、COPV3 それぞれからなる結晶において、内部に発光が閉じ込められて誘導放出によるレーザー発振が観測されました (図 2)。しかしながら、混合結晶においては、COPV3 の混合割合を増やしても COPV2 から COPV3 への FRET は起こらず、COPV2 からのレーザー発振が起こることが明らかになりました (図 3)。詳細な時間分解発光計測より、レーザー発振の速度定数^{注10)} が、FRET の速度定数より 20 倍程度も大きく、その結果、FRET に先行してレーザー発振が起こることが明らかになりました。また、混合比を調整することで、2つの振動準位間から同時にレーザー発振が起こることを見出しました (図 3)。

さらに、このマイクロ結晶は、銀薄膜表面で結晶が直立して成長します。この状態で光励起を行うと、基板への光の漏れ出しによる光学ロスが低減し、その結果、結晶が寝た状態に比べて、レーザー発振閾値を4分の1程度にまで低減できることを明らかにしました (図 4)。

今後の展開

本研究結果から、有機マイクロ結晶を用いて FRET レーザーを実現するために、次の2つの方法が提案されます。①レーザー発振より速く FRET を起こす超高速 FRET 系の分子を用いてマイクロ結晶を作成する。②エネルギー受容性分子側のレーザー発振閾値を低減し、

FRET 後に速やかにレーザー発振が起こるようにする。また、本研究から、マイクロ結晶から多色のレーザー発振が可能であることが示されました。今後、このような有機マイクロ結晶光共振器を用いた微小レーザーデバイスの実現と応用が期待できます。

参考図

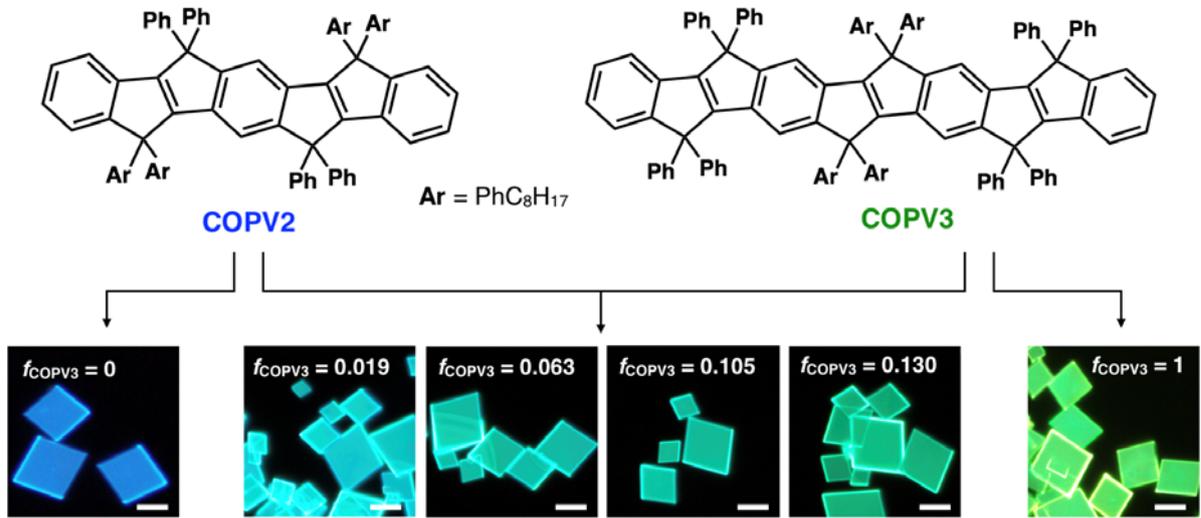


図 1. COPV2 と COPV3 の分子構造、およびそれぞれの分子もしくは両分子を混合した溶液から形成したマイクロ結晶の蛍光顕微鏡写真。写真内の数値 (f_{COPV3}) は COPV3 の混合割合を表す。スケールバー : 10 μm .

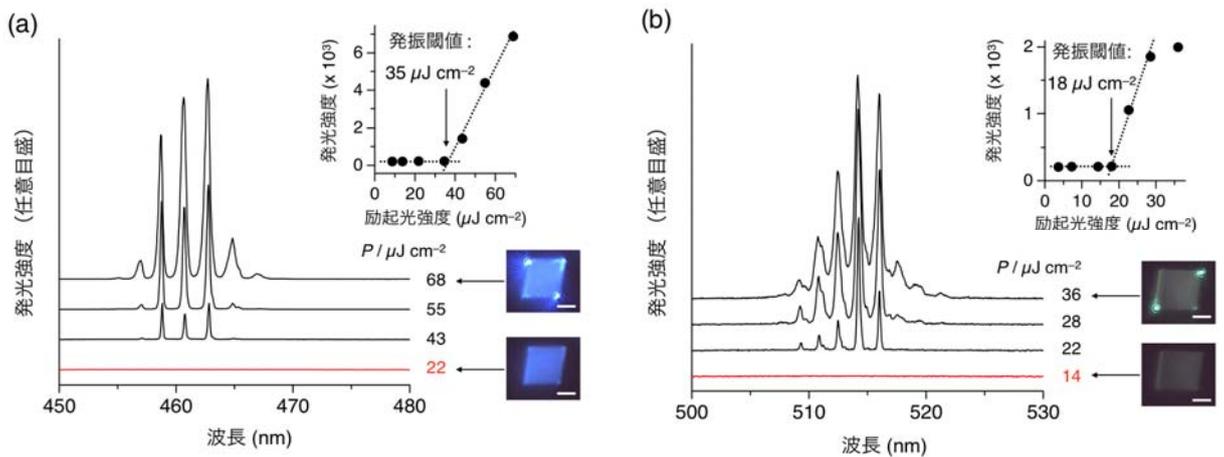


図 2. (a) COPV2 および (b) COPV3 のマイクロ結晶 1 粒子のフェムト秒ポンピングによるレーザー発振スペクトル。内挿図は励起光強度に対する発光強度のプロット。内挿写真は、レーザー発振閾値以上および以下で光励起した際のマイクロ結晶の蛍光顕微鏡画像。

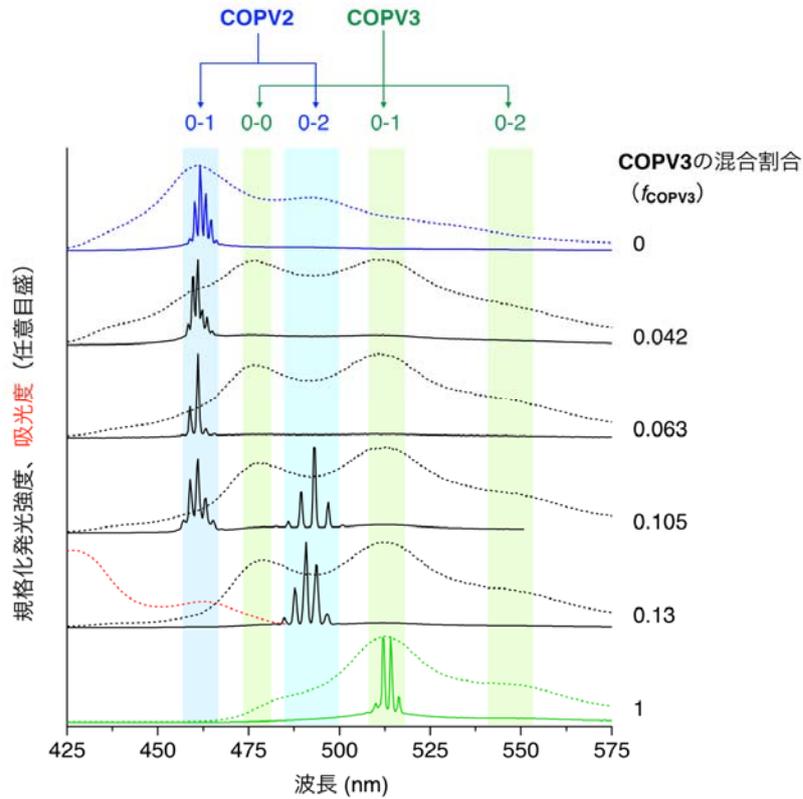


図 3. 強励起下での COPV2/COPV3 共結晶からのレーザー発振スペクトル（実線）。黒の破線は弱励起下の発光スペクトル。赤の破線は COPV3 の吸収スペクトル。図の上部の記述は、それぞれの分子の振動準位間の遷移を示す。

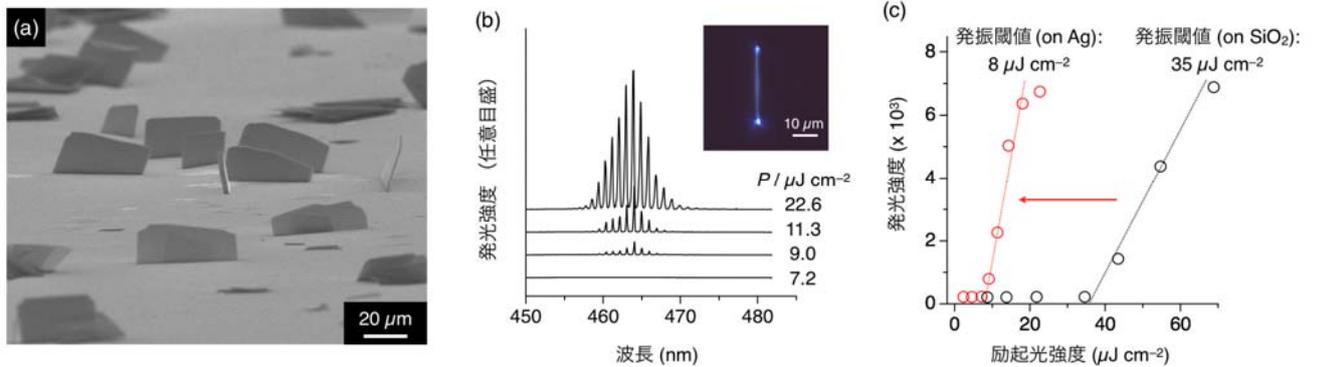


図 4. (a) 銀薄膜表面で成長した COPV2 マイクロ結晶の電子顕微鏡写真と、(b) レーザー発振スペクトル。内挿写真はレーザー発振時の蛍光顕微鏡画像。(c) 銀薄膜上（赤）と石英基板上（黒）の COPV2 マイクロ結晶の発光強度の励起光強度に対するプロット。

用語解説

注 1) π 共役系分子

π 電子系を有する分子。発光特性や電気伝導特性を発現する。

注 2) レーザー発振

励起状態の分布が基底状態の分布より大きな状態（反転分布状態）からの誘導放出が共振器内部に閉じ込められることで増幅された、位相の揃った光の放射現象。

注 3) 炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPV)

辻、中村らにより開発された、発光特性や光耐久性に優れた π 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 π 共役平面を有する。2015 年には、COPV 分子を用いた Distributed Feedback (DFB) レーザーが報告されている^[2]。

注 4) レーザー発振閾値 (しきいち)

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で、この値より強く光励起を行うとレーザー発振が起こる。

注 5) FRET

Förster Resonance Energy Transfer の略称。エネルギー供与体から受容体へのエネルギー移動の一種。共鳴エネルギー移動とも呼ばれる。

注 6) エネルギー受容性分子

エネルギー供与性分子から励起エネルギーを受け取る性質の分子。

注 7) エネルギー供与性分子

エネルギー受容性分子へ励起エネルギーを与える性質の分子。

注 8) FRET レーザー

FRET を介したレーザー発振。

注 9) フェムト秒レーザー

フェムト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。

注 10) 速度定数

化学反応や光反応において生成物または反応物が増減する速さを表す量。1 次反応において 1 秒間に何回反応が起こりえるかの指標。速度定数が大きいほどその反応は速く進行する。

参考文献

- [1] X. Zhu *et al.*, “Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s: Stable π -Systems with High Responsiveness to Doping and Excitation” *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134,

19254–19259.

- [2] Marta Morales-Vidal *et al.*, “Carbon-bridged oligo(*p*-phenylenevinylene)s for photostable and broadly tunable, solution-processable thin film organic lasers” *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8548.