

共役系高分子による球体形成と 共鳴発光現象



筑波大学 数理物質系 山本洋平
第3回数理連携サロン
2015年6月18日



共役・・・2つのものがセットになって結び
ついていること、同様の働きをすること。

数学における共役

・・・ある複素数に対し、その虚部の符号をいれかえたもの

$$z = a + ib \leftrightarrow z = a - ib$$

物理学における共役

・・・変数がルジャンドル変換によって移り変わる関係にある
こと。 位置 $\leftrightarrow$ 運動量、温度 $\leftrightarrow$ エントロピーなど

化学における共役

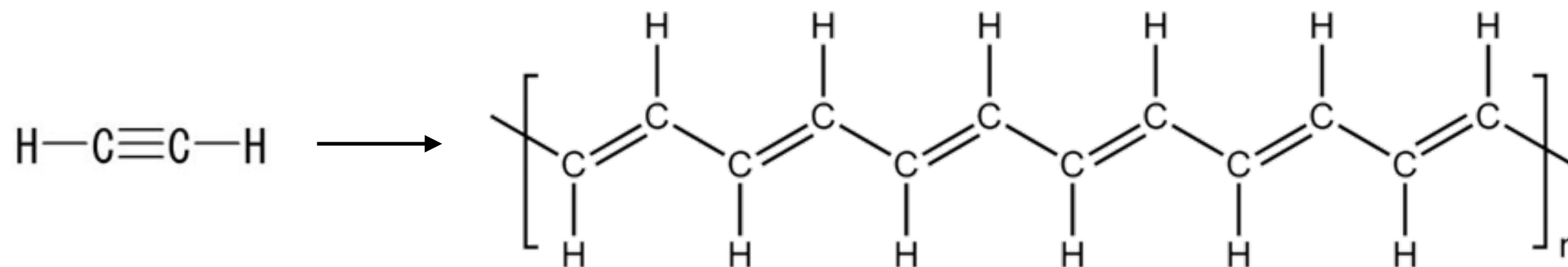
共役酸・共役塩基：プロトンの受け渡しにより生じる酸・塩基

π 共役：単結合と2重結合が交互に連なり、 π 軌道の相互作用による安定化や電子の非局在化などが起こる系

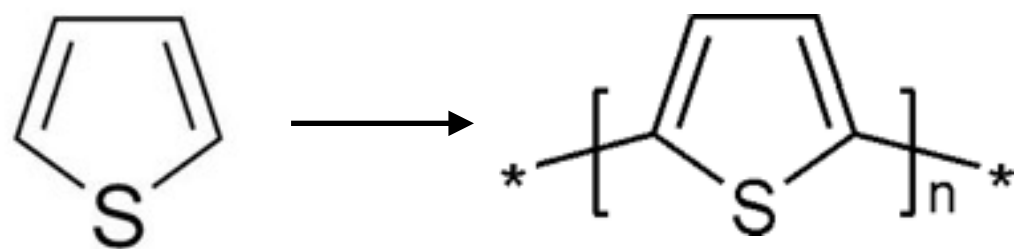
共役系高分子とは・・・

非局在化した π 電子をもつ高分子

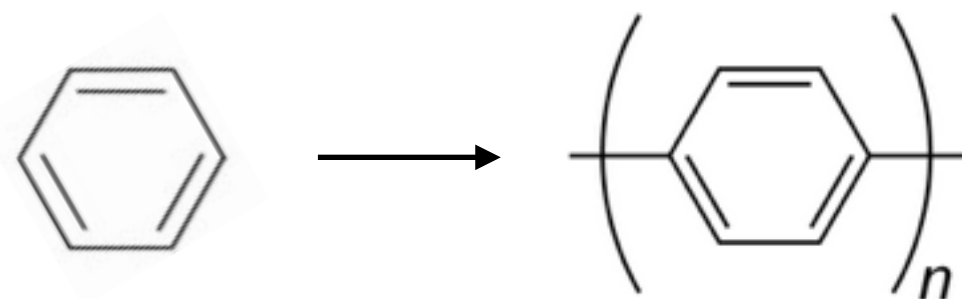
例) アセチレン→ポリアセチレン



例) チオフェン→ポリチオフェン



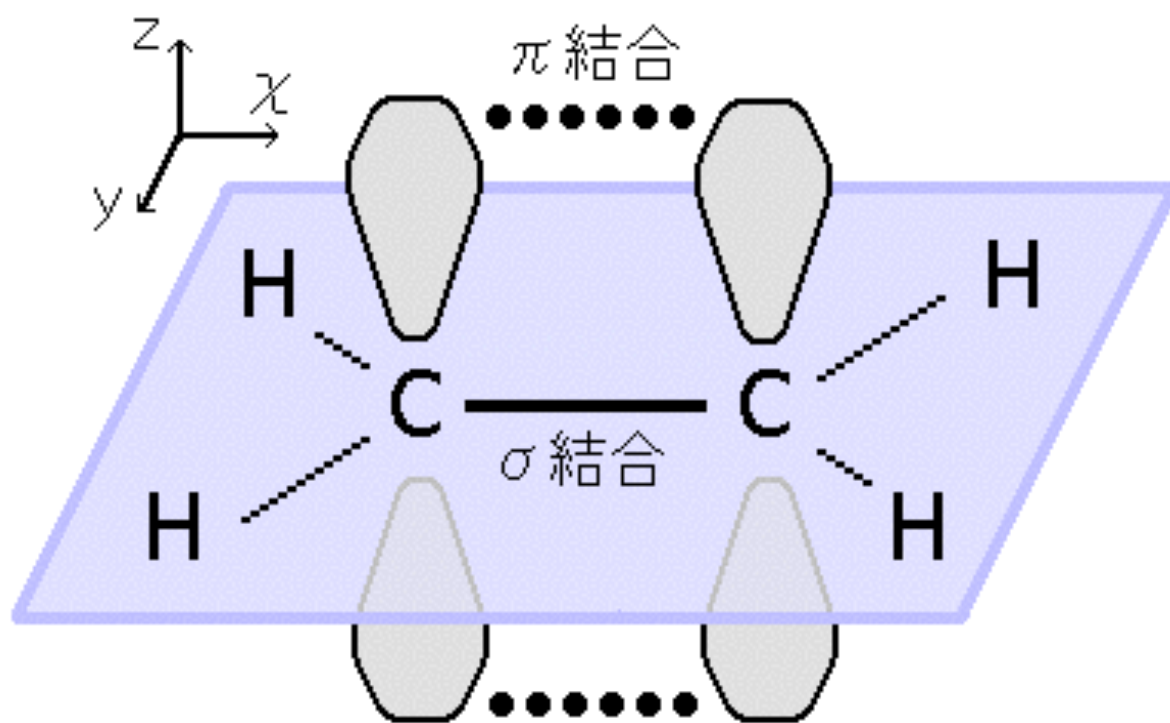
例) フェニレン→ポリフェニレン



π 電子とは

結合方向に対し垂直方向に伸びる軌道
(通常は p_z 軌道) の電子

例) エチレン ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)



例) ベンゼン (C_6H_6)

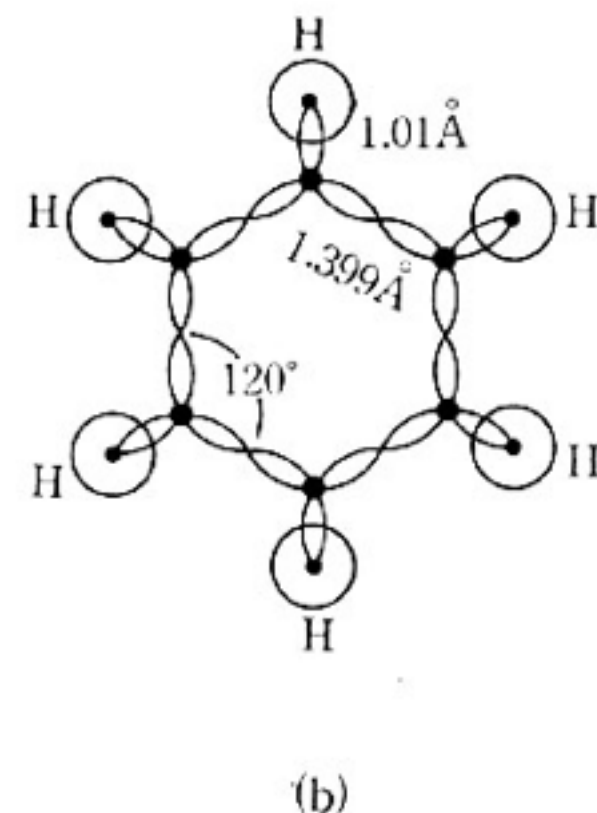
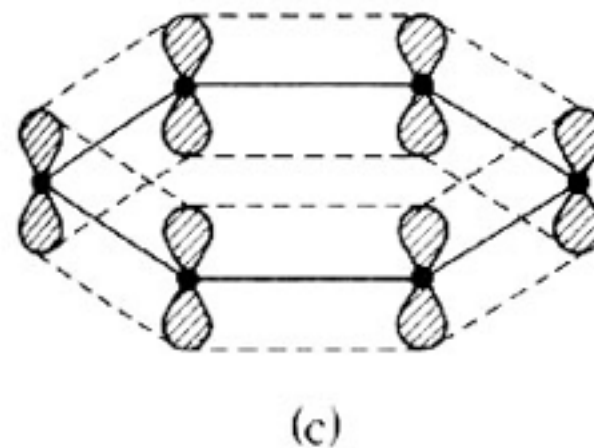
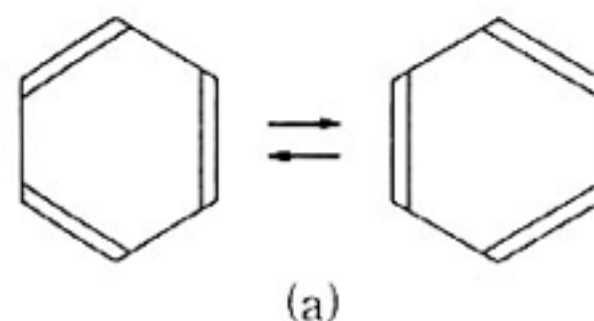
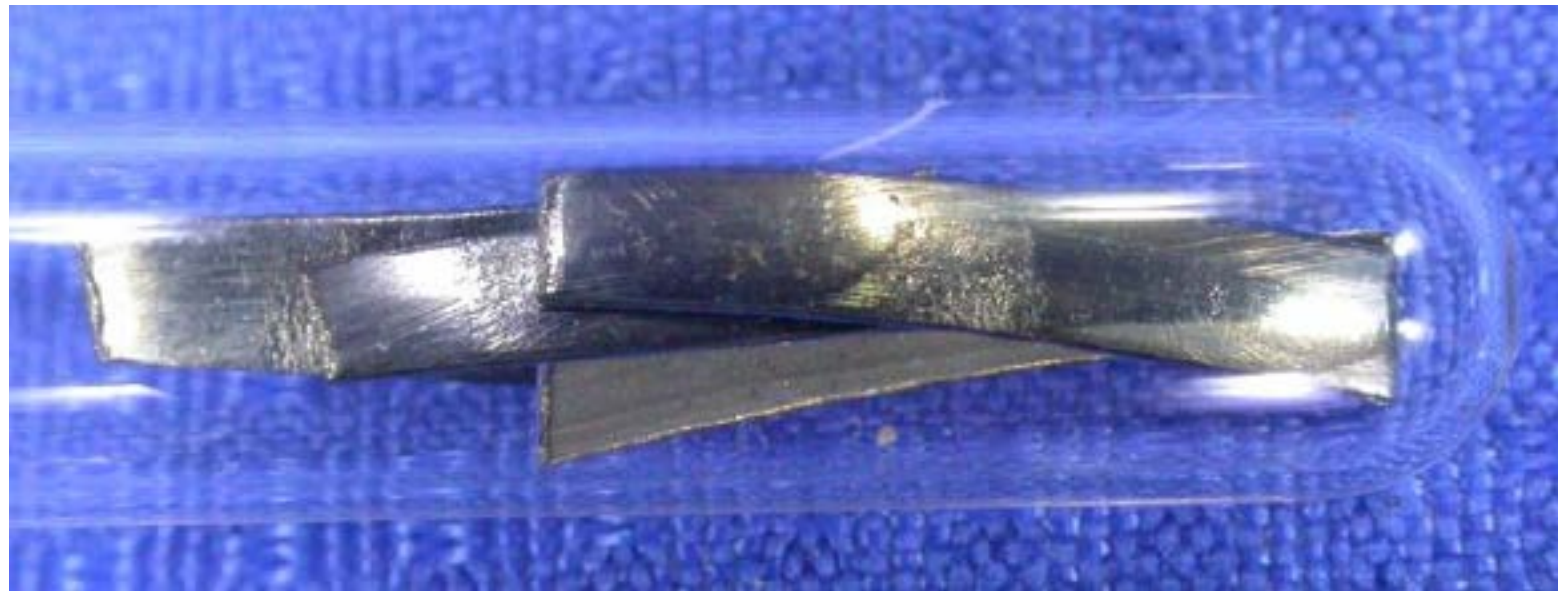


図3-3 ベンゼンの構造と結合

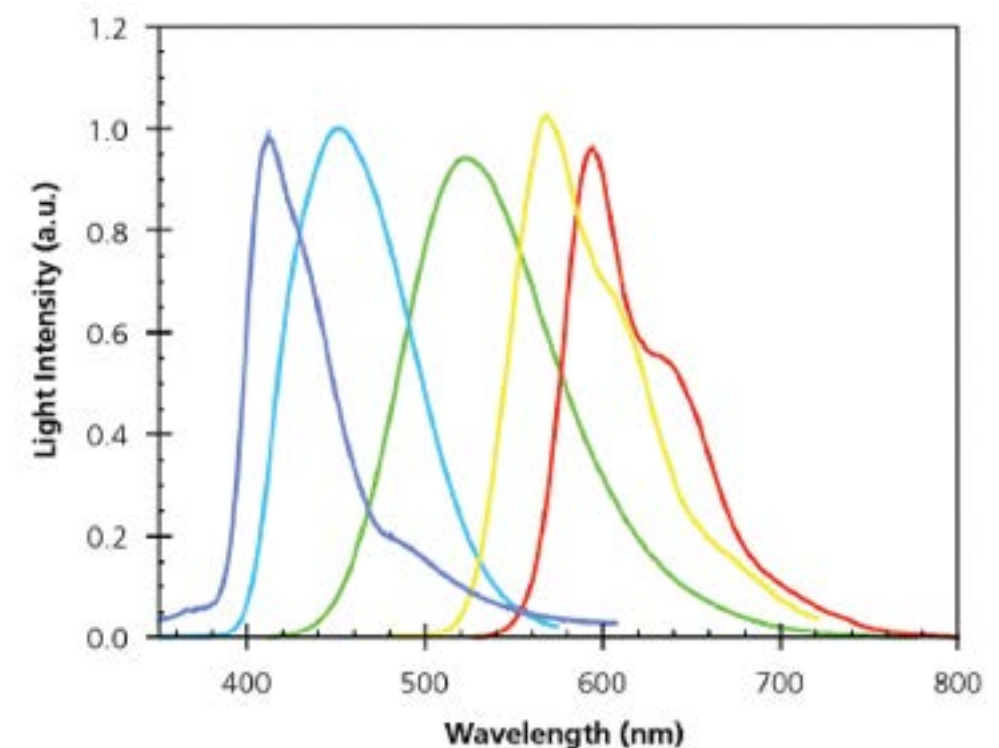
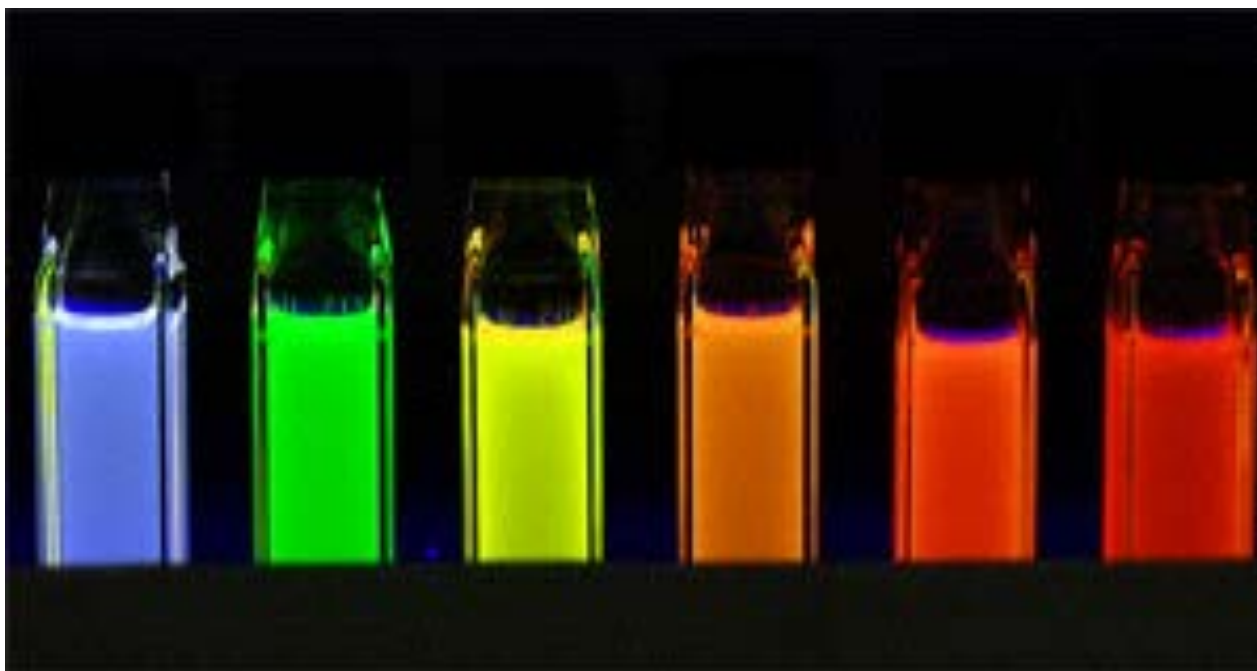
(a)通常構造式 (b) σ 結合 (c) π 電子

共役系高分子の特徴

①電気を流す（ドーピング、光照射、酸化還元）

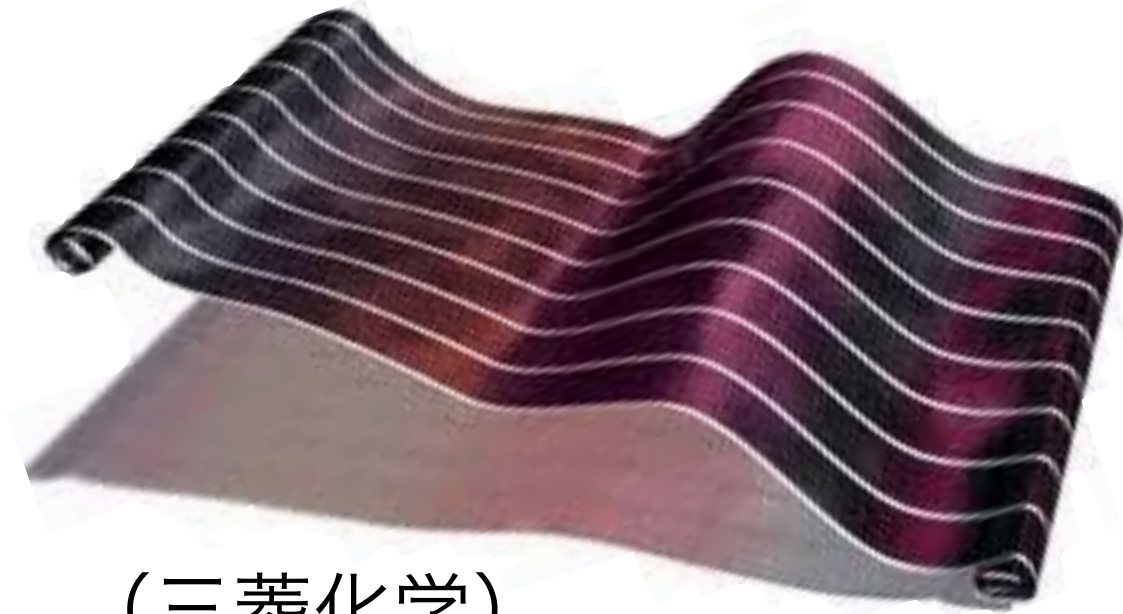


②光る（フォトルミネッセンス、電界発光）



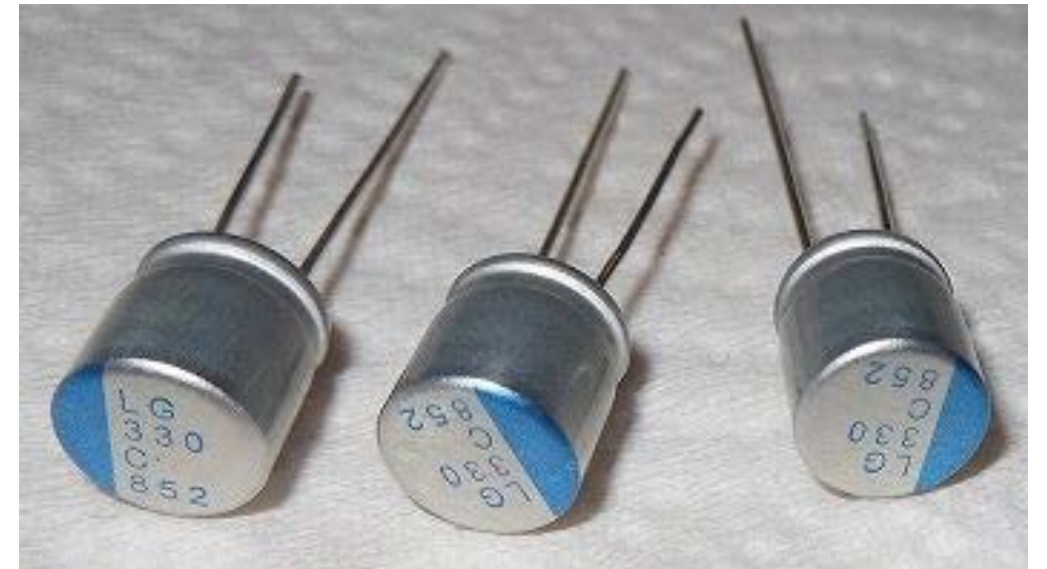
共役系高分子の応用

①有機薄膜太陽電池

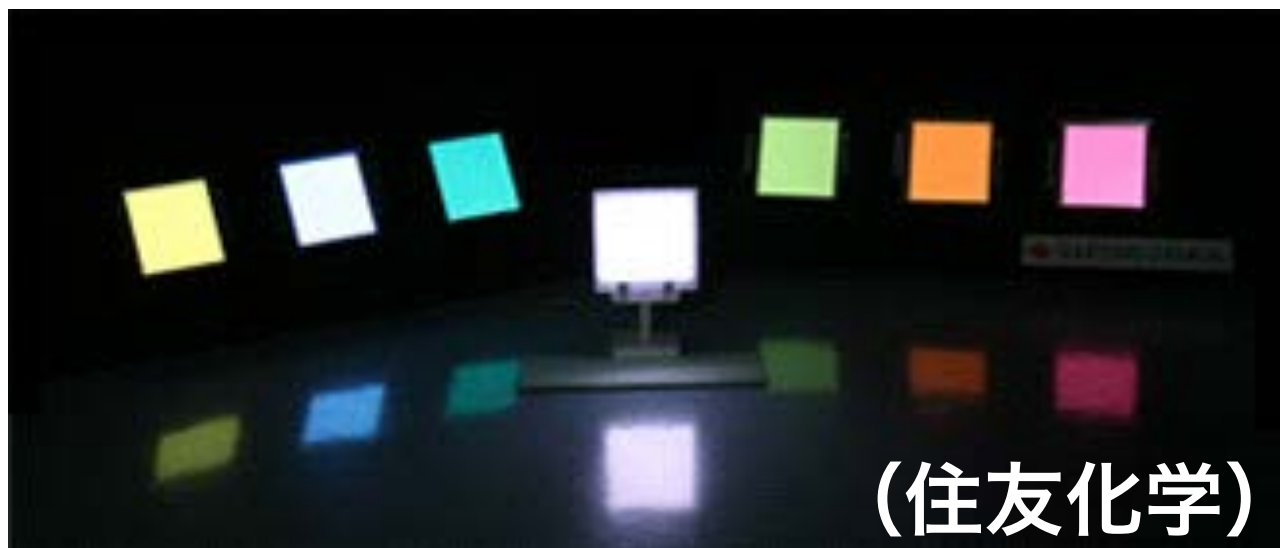


(三菱化学)

②コンデンサー



③有機電界発光(EL)素子



(住友化学)

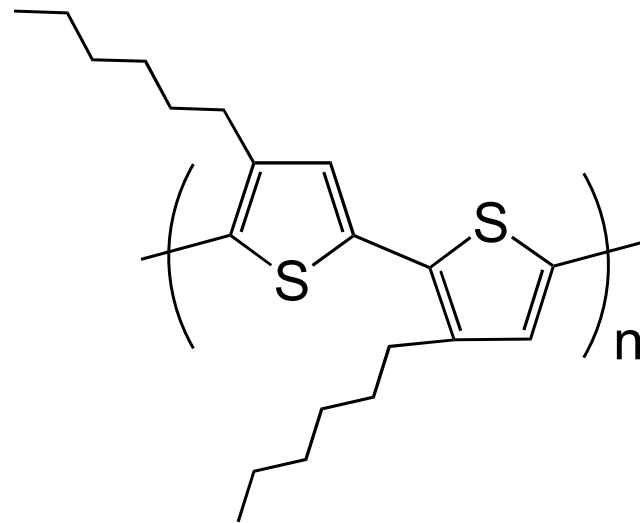
④ダイオード・トランジスタ



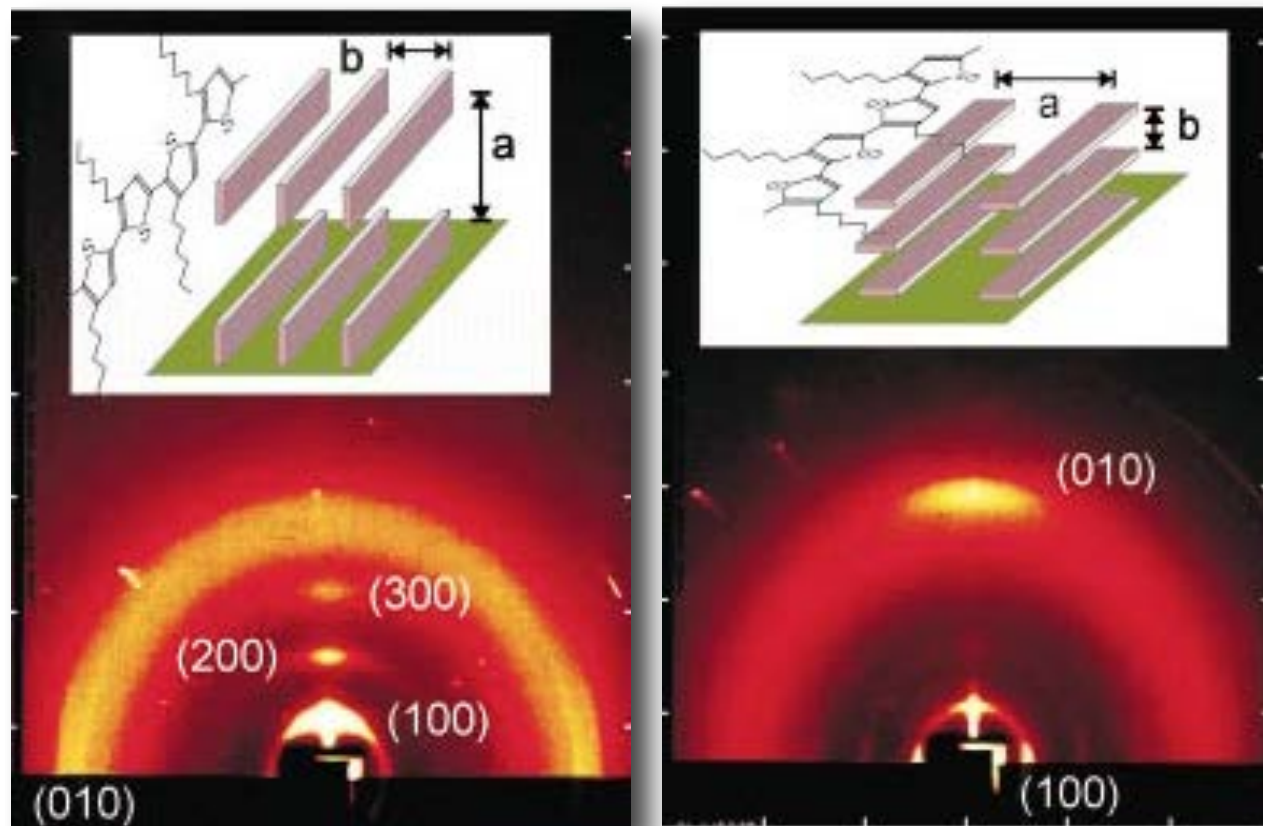
π 共役高分子の自己組織化

例) 立体規則性ポリチオフェン

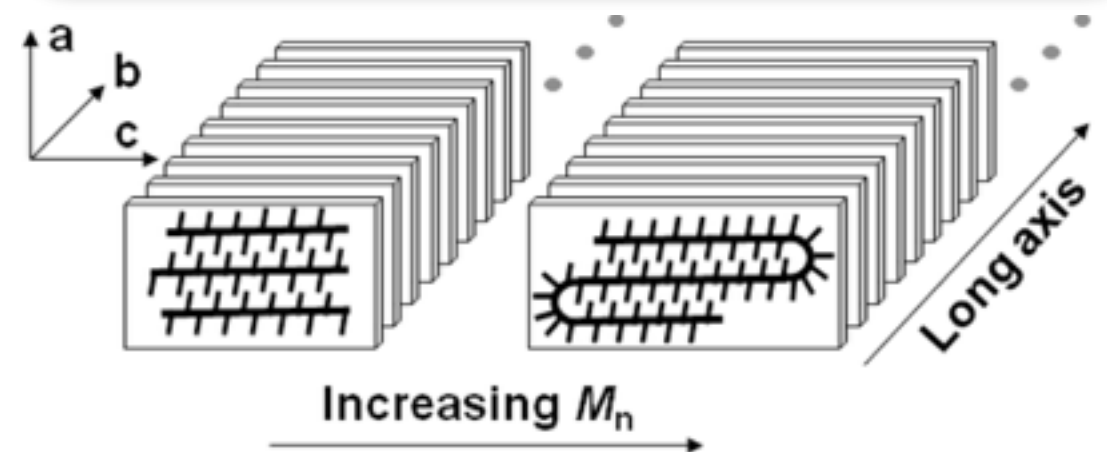
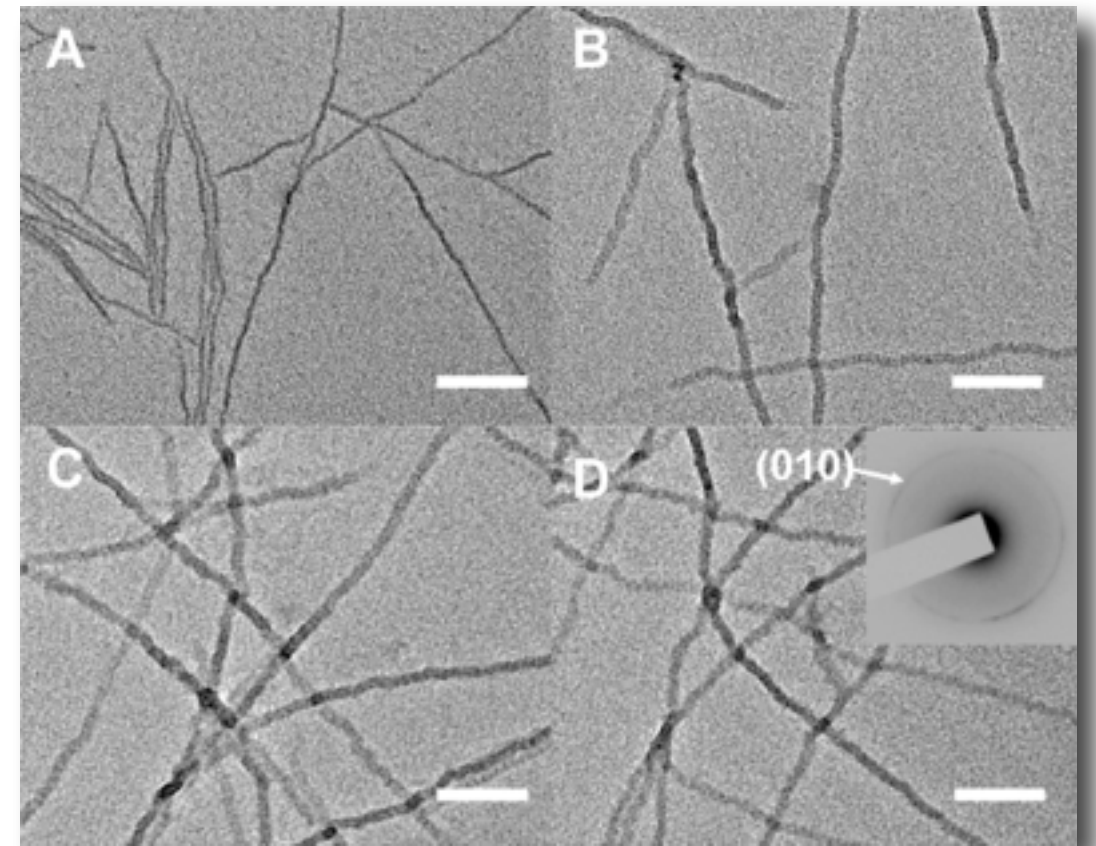
: RR-P3HT



2次元シート (Cast and Anneal)



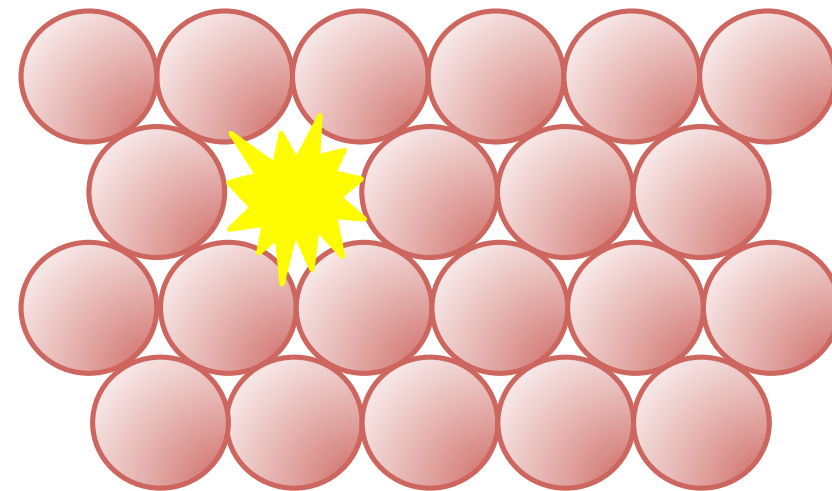
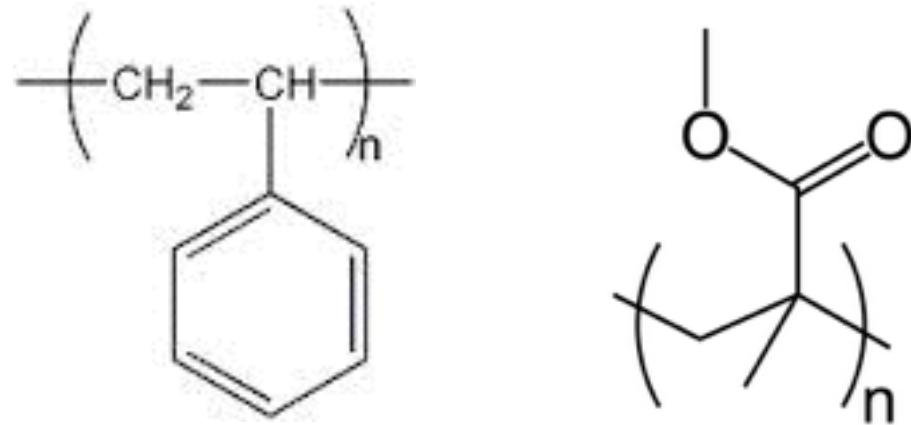
1次元ファイバー



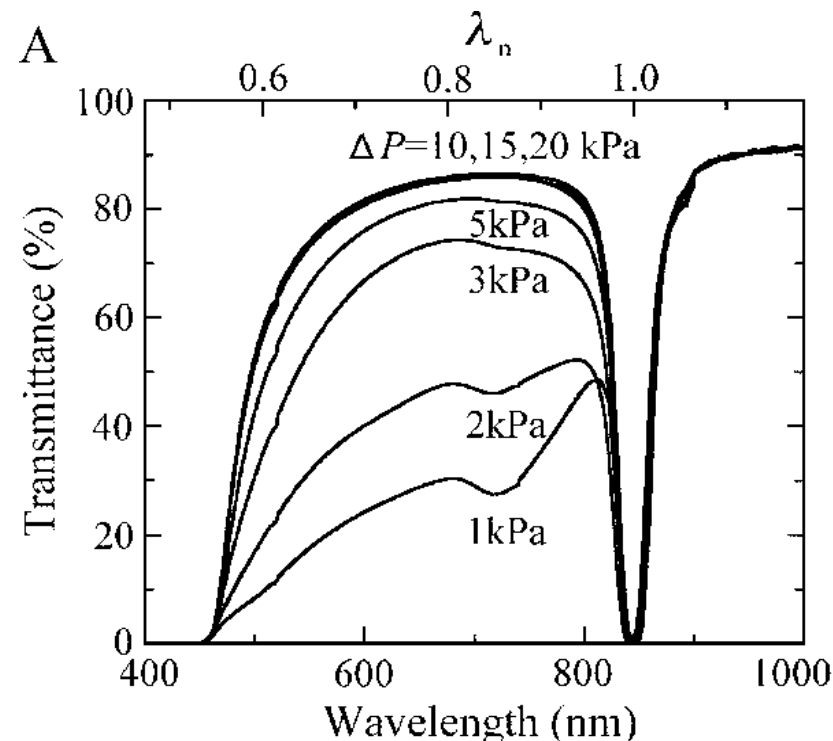
Sirringhaus et al., *Nature* 1999, 401, 685.

Liu et al., *Macromolecules* 2009, 42, 9390.

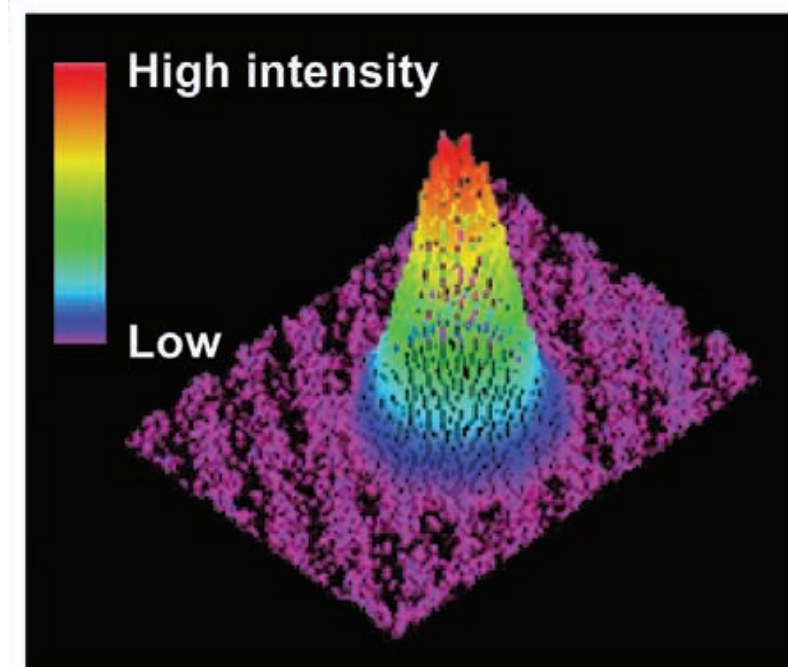
非共役高分子コロイドによるフォトニック結晶 (ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル)



例) ポリスチレンビーズ



Kanai et al., *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 25.

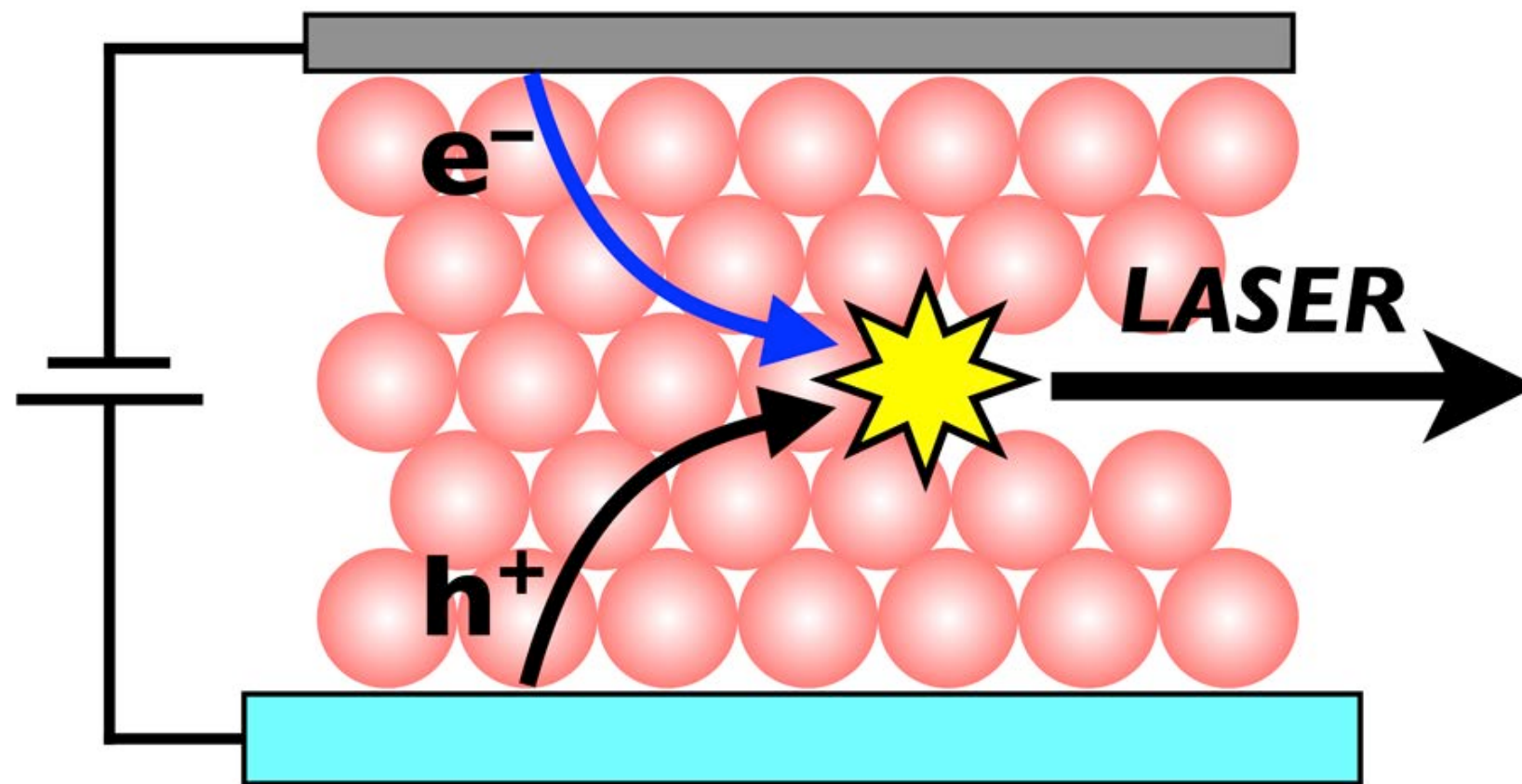


Furumi et al., *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3815.

→→ π共役高分子からなるコロイド球体および集積化に関する例はほとんどない！

自発光型フォトリック結晶

電荷注入とエキシトンの閉じ込めによる無閾値レーザー発振



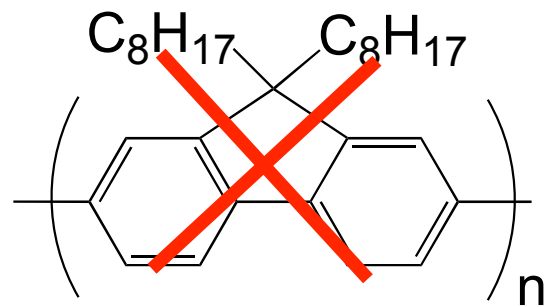
蒸気拡散法による π 共役高分子の自己組織化



代表的な π 共役高分子の自己組織化

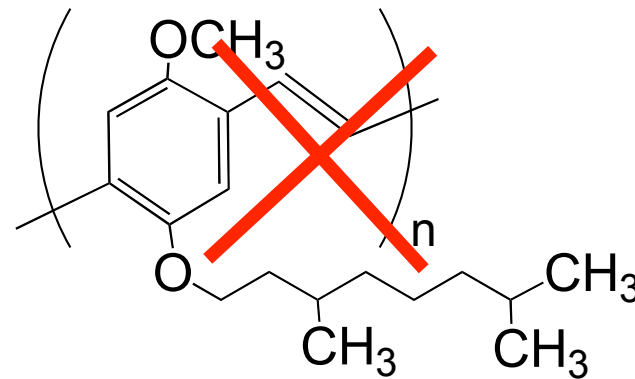
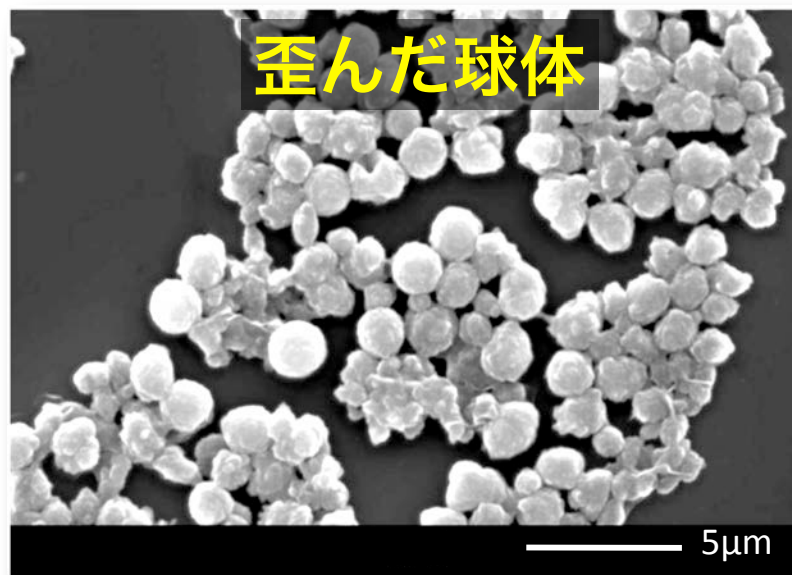
発光性高分子

ポリフルオレン (F8) ポリフェニレンビニレン (MDMOPPV)



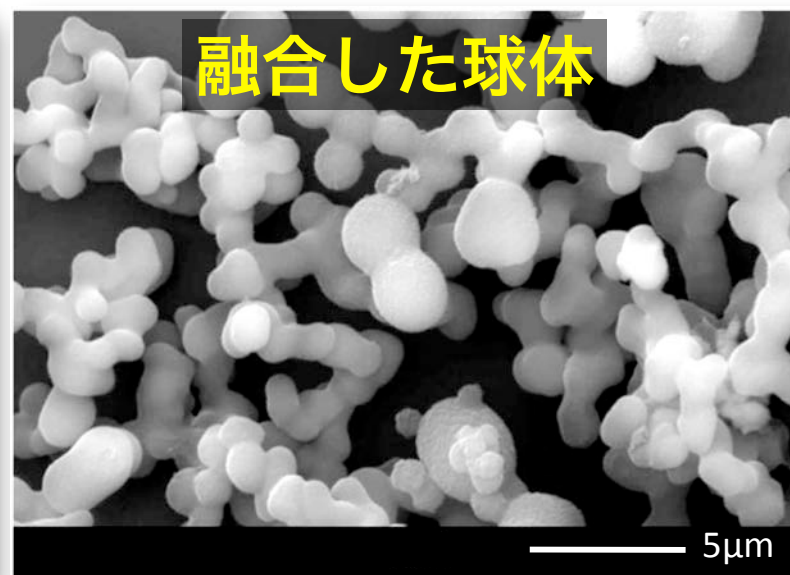
	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	PhCl	THF	toluene
MeOH	×	×	×	×	×
hexane	—	—	×	×	×
acetone	×	×	×	×	△

Toluene–Acetone



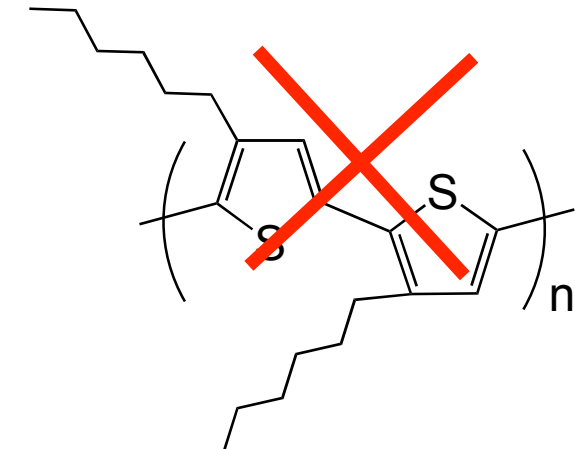
	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	THF	toluene
MeOH	△	△	×	×

CHCl₃–MeOH



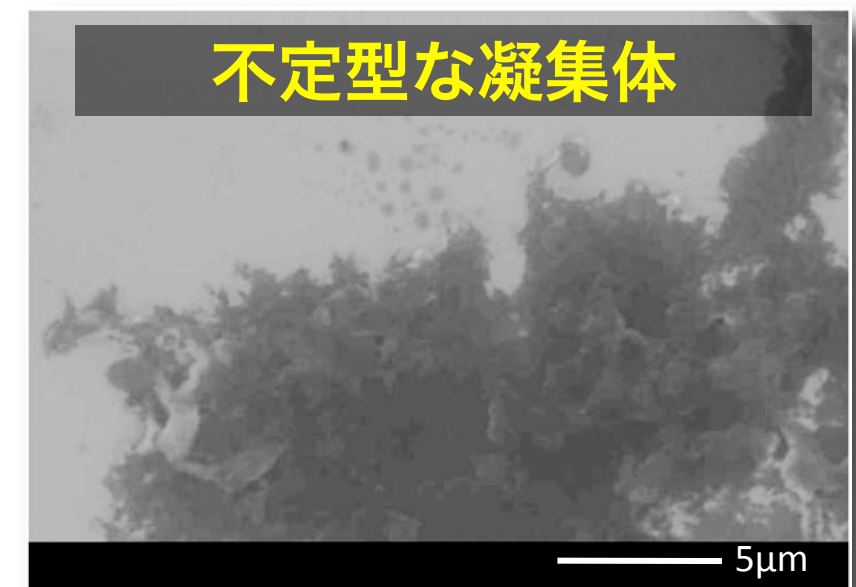
導電性高分子

立体規則性ポリチオフェン (P3HT)



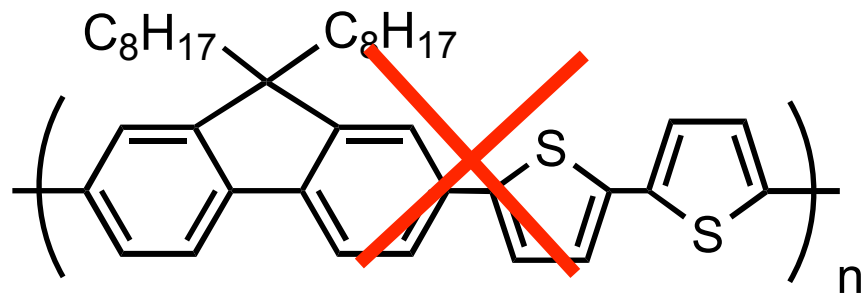
	CHCl ₃	PhCl
hexane	×	×
acetone	×	×

CHCl₃–Hexane

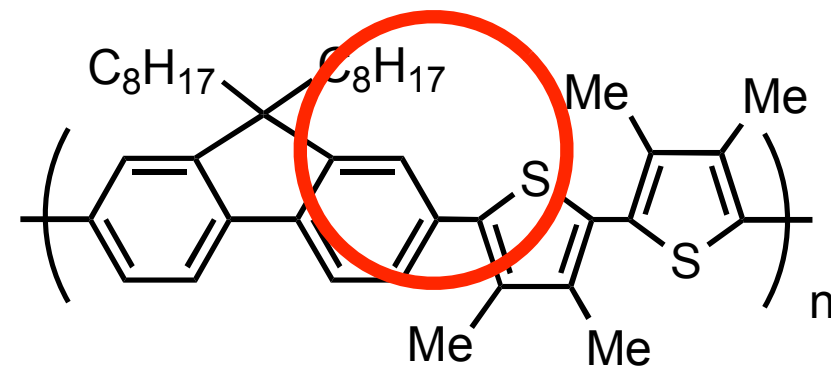


π共役交互共重合体では？

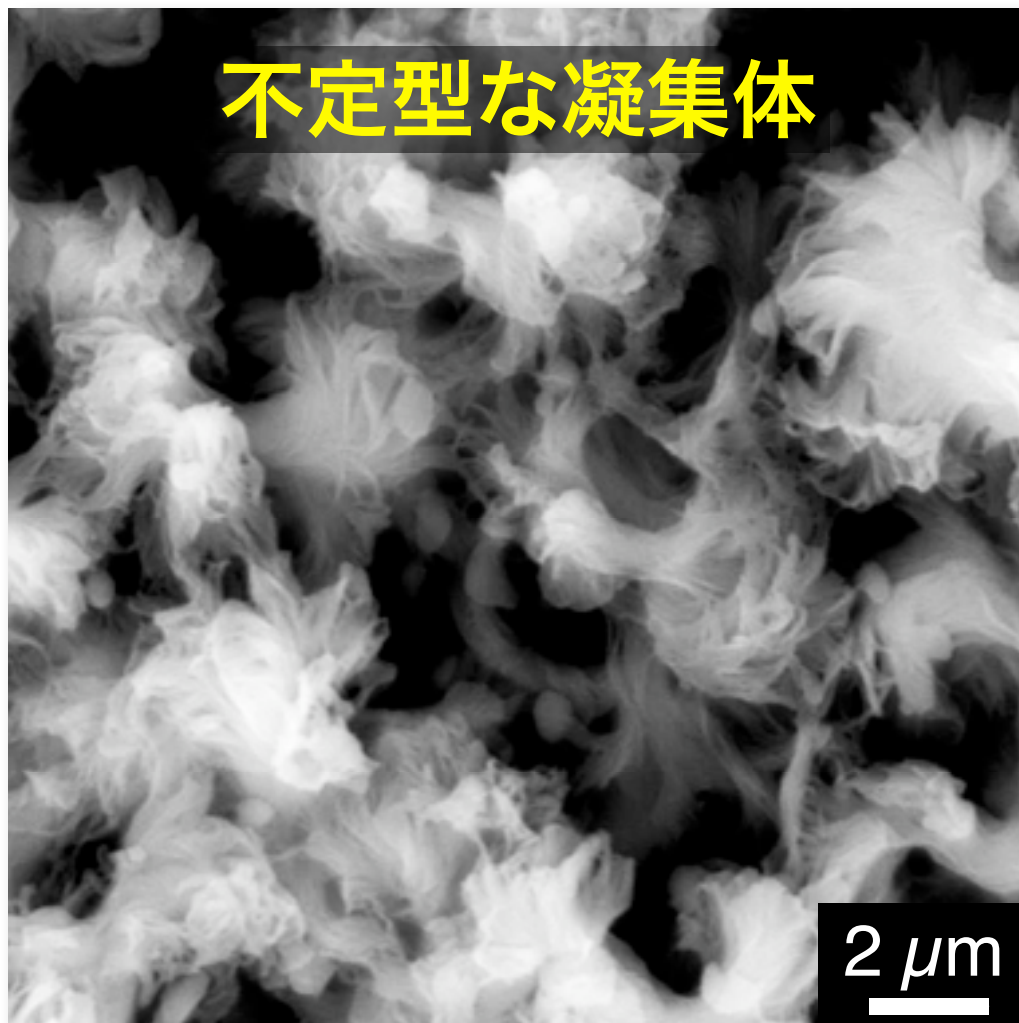
F8T2



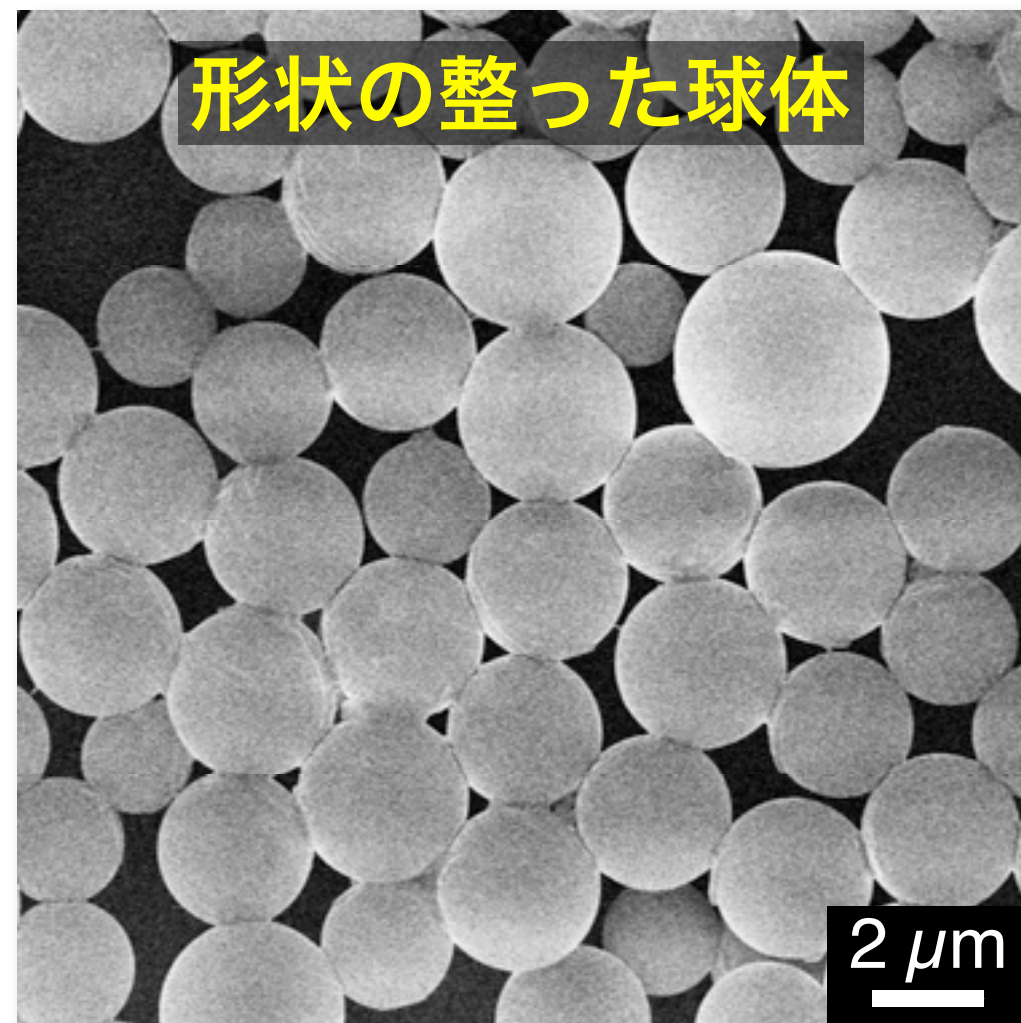
F8TMT2



不定型な凝集体



形状の整った球体



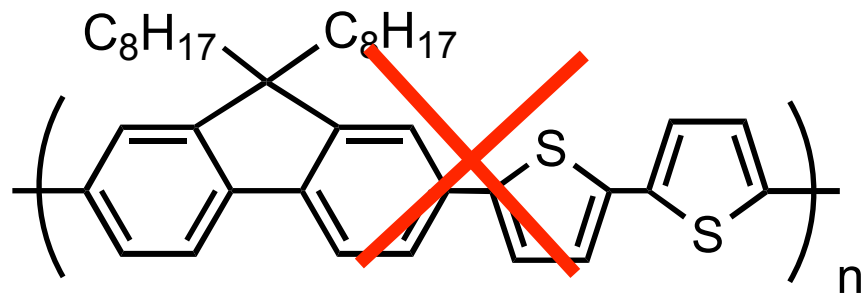
J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 870.

	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	PhCl	THF	toluene
MeOH	◎	◎	×	◎	×
hexane	—	—	—	—	—
acetone	◎	◎	×	△	×

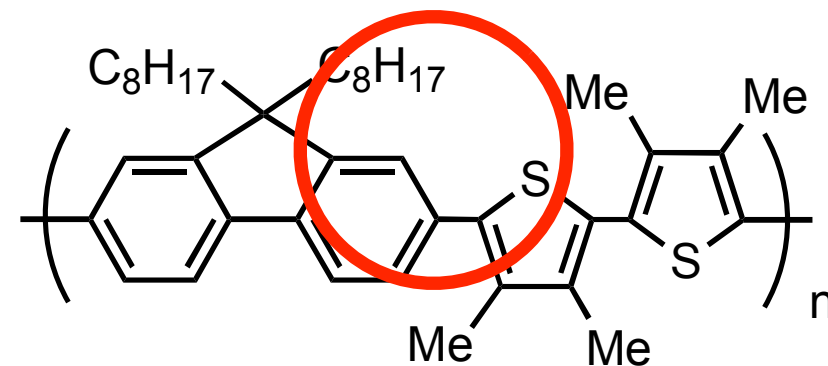
◎ : Well-Shaped Spheres
 △ : Distorted or Fused Spheres
 × : Irregular Aggregate
 — : No Precipitation

π 共役交互共重合体では？

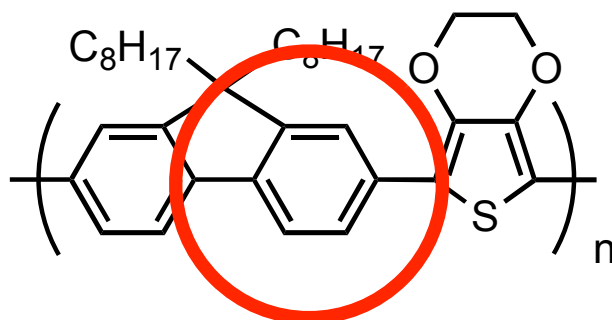
F8T2



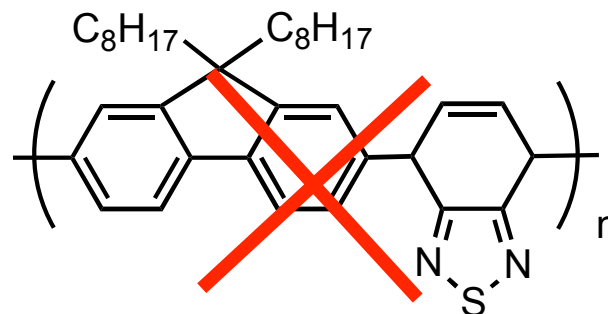
F8TMT2



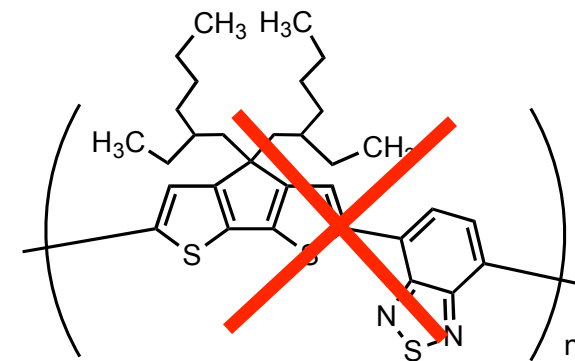
F8EDOT



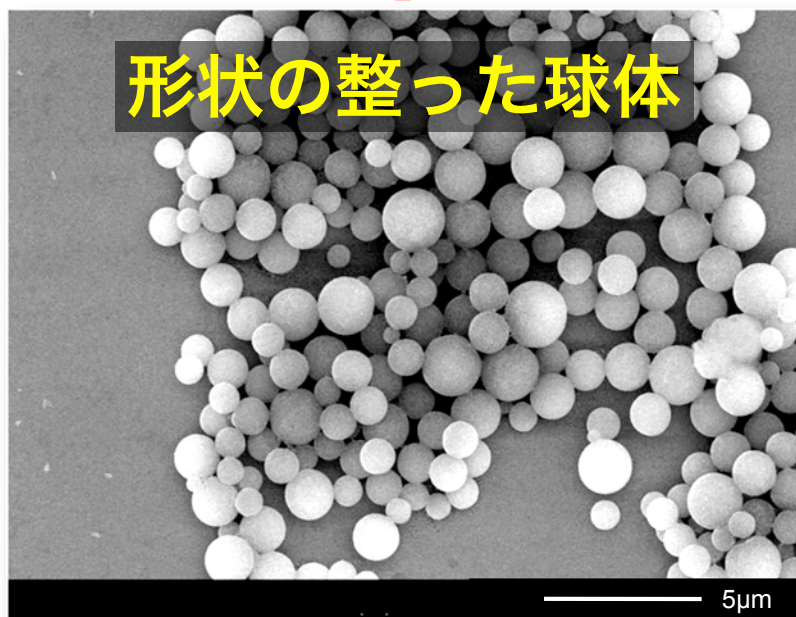
F8BT



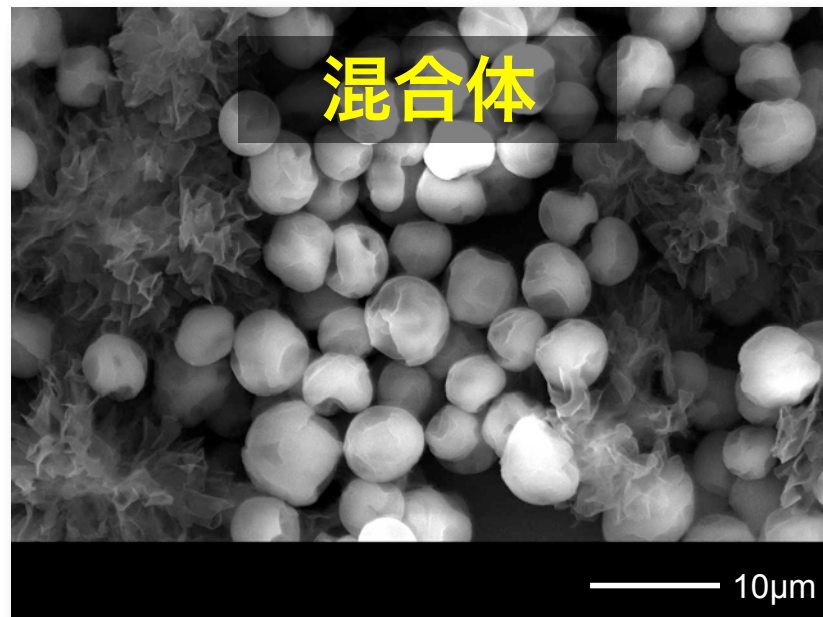
PCPDTBT



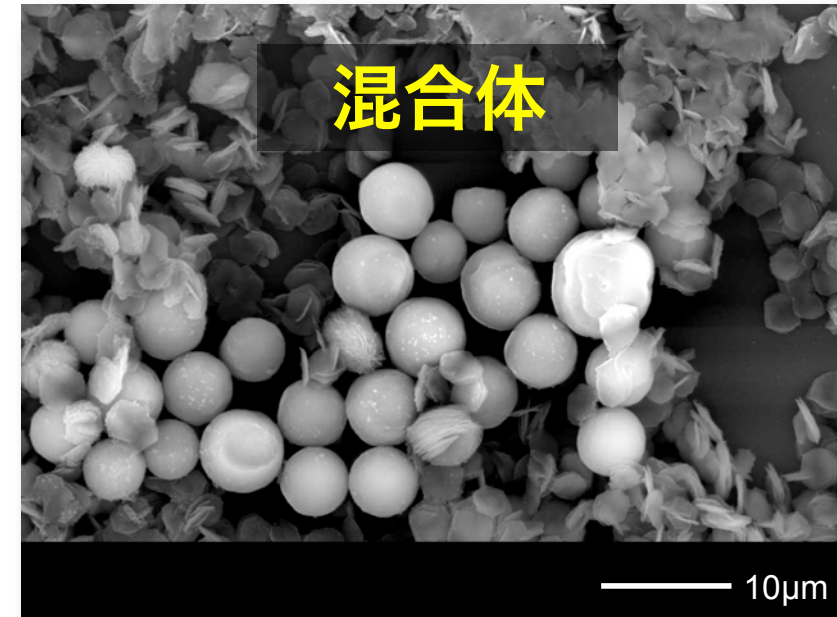
形状の整った球体



混合体



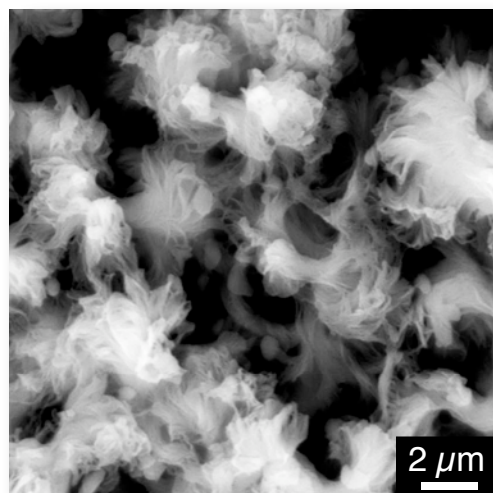
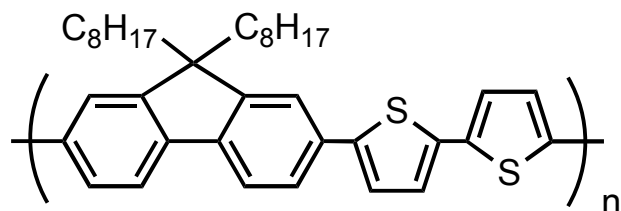
混合体



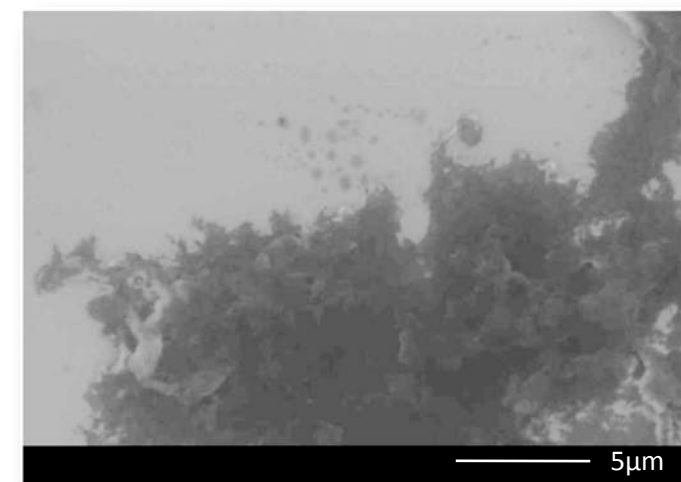
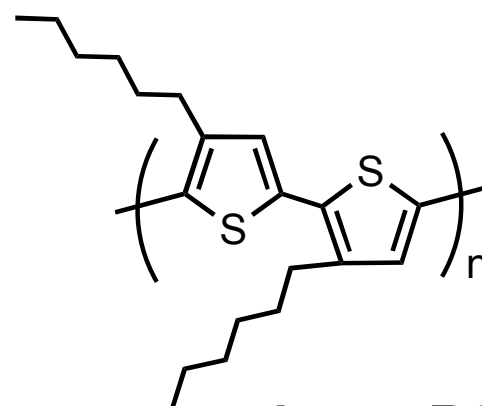
なぜ球体が形成するのか？

1. ポリマーの主鎖構造について → 結晶性の低さが重要

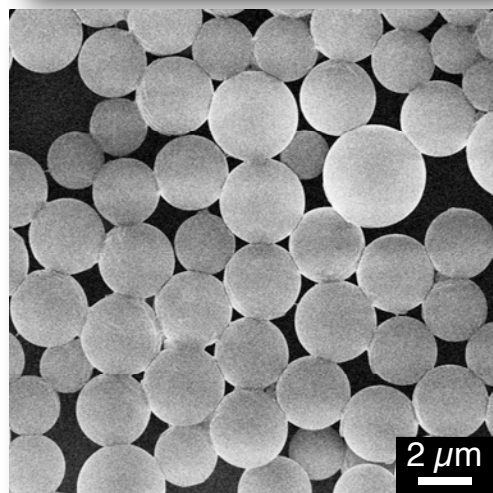
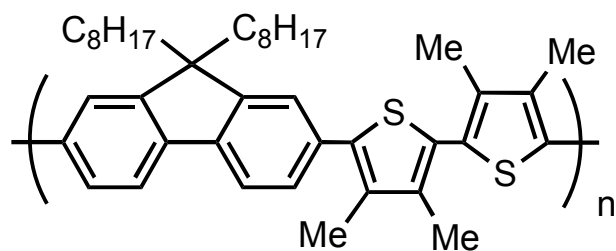
F8T2



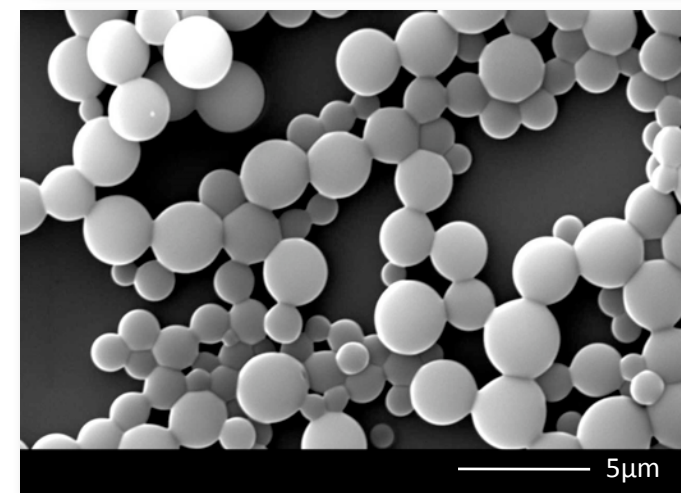
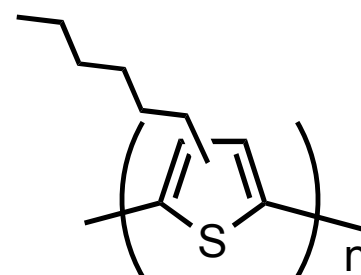
regioregular P3HT



F8TMT2



regiorandom P3HT

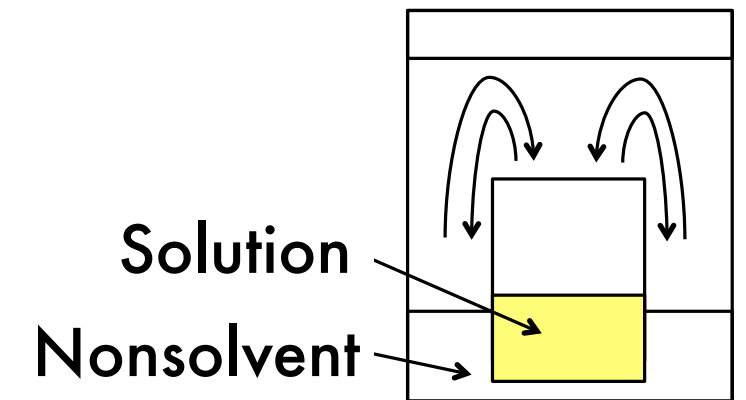


2. なぜ球体なのか？

疎水性の高分子に対し、極性溶媒をゆっくり拡散させると、表面積を最小にするようにポリマーが凝集する。

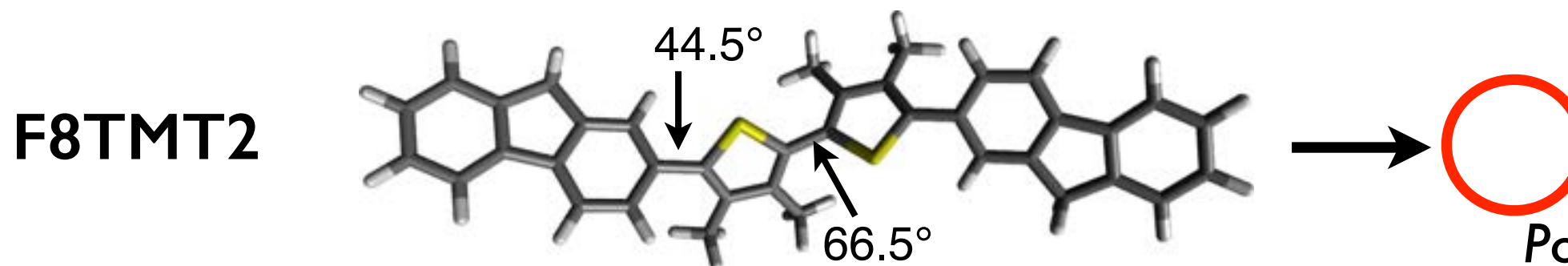
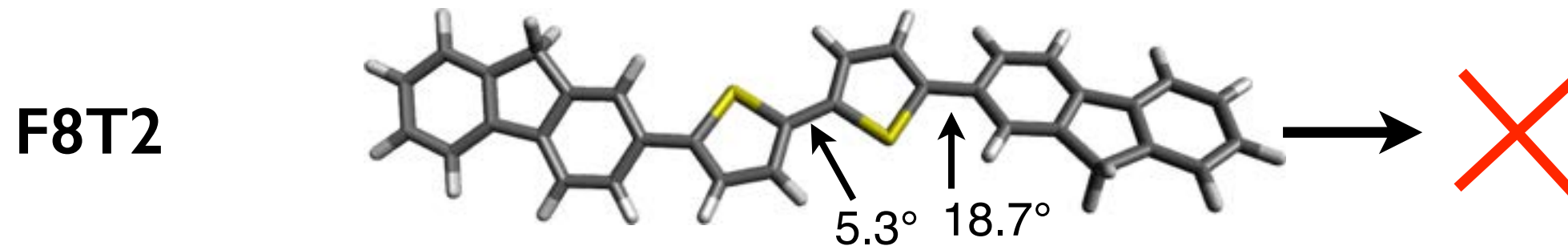
π 共役高分子の自己組織化によるマイクロ球体

◎ 蒸気拡散法により特定の主鎖構造の π 共役高分子が球体を形成



J. Am. Chem. Soc. 2013.

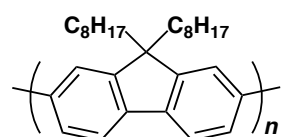
◎ 主鎖のねじれが重要 ($\psi > 50^\circ$)



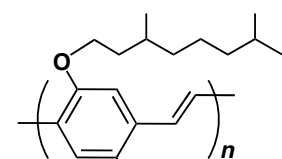
Polym. Chem. 2014.

球体を形成する π 共役高分子

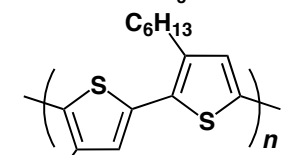
Single-Component Polymers



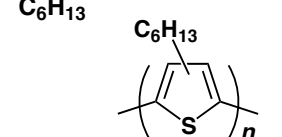
F8



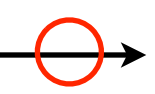
MDMOPPV



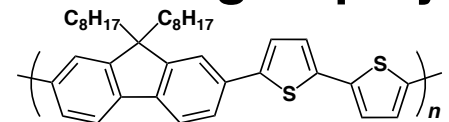
RR-P3HT



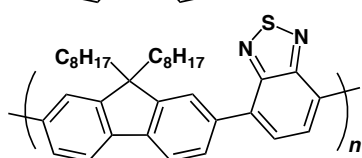
rr-P3HT



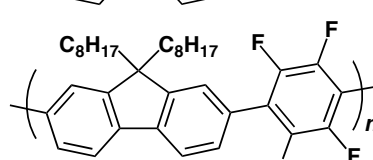
Alternating Copolymers



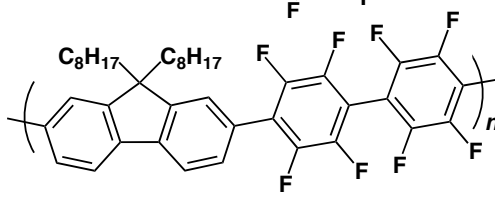
F8T2



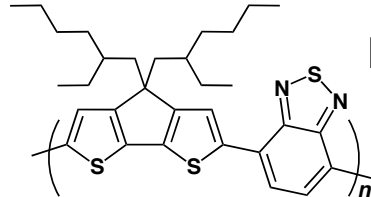
F8BT



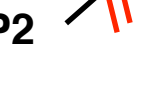
F8TP



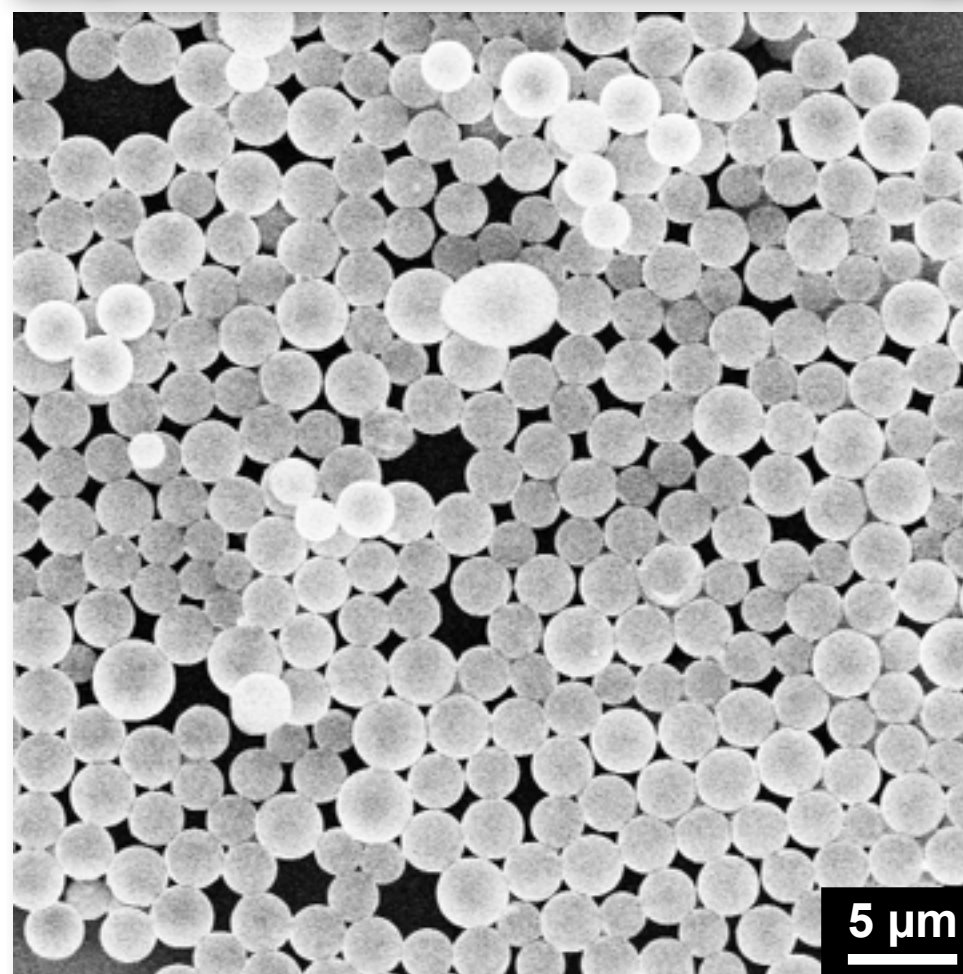
F8TP2



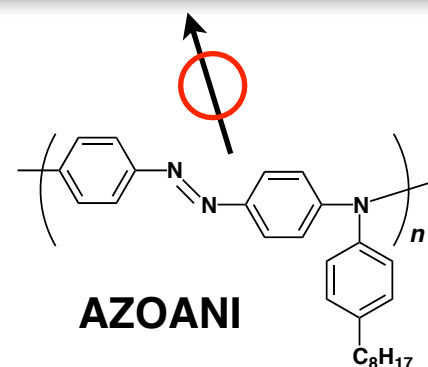
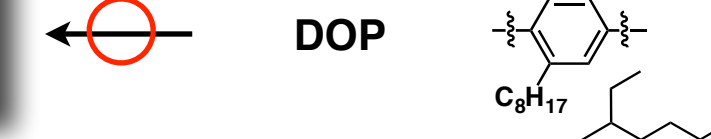
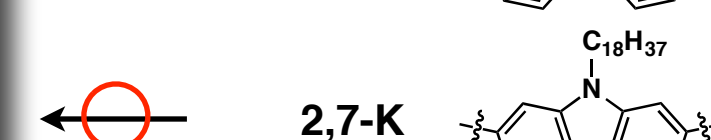
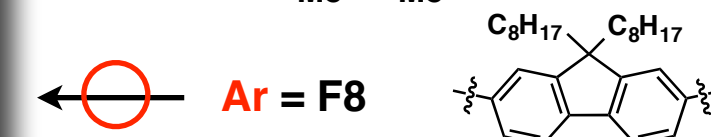
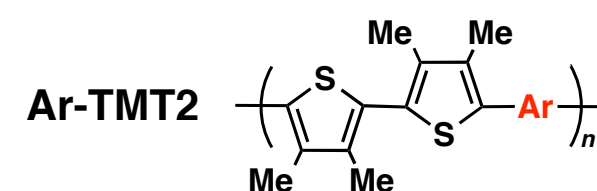
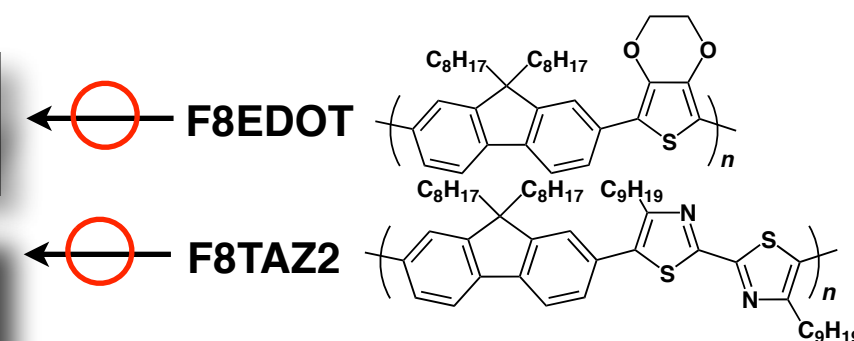
PCPDTBT



Spherical Assembly



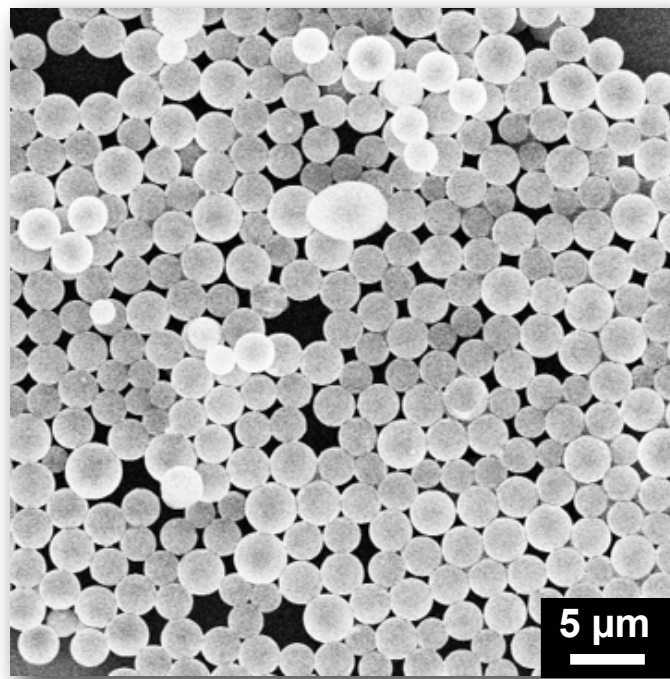
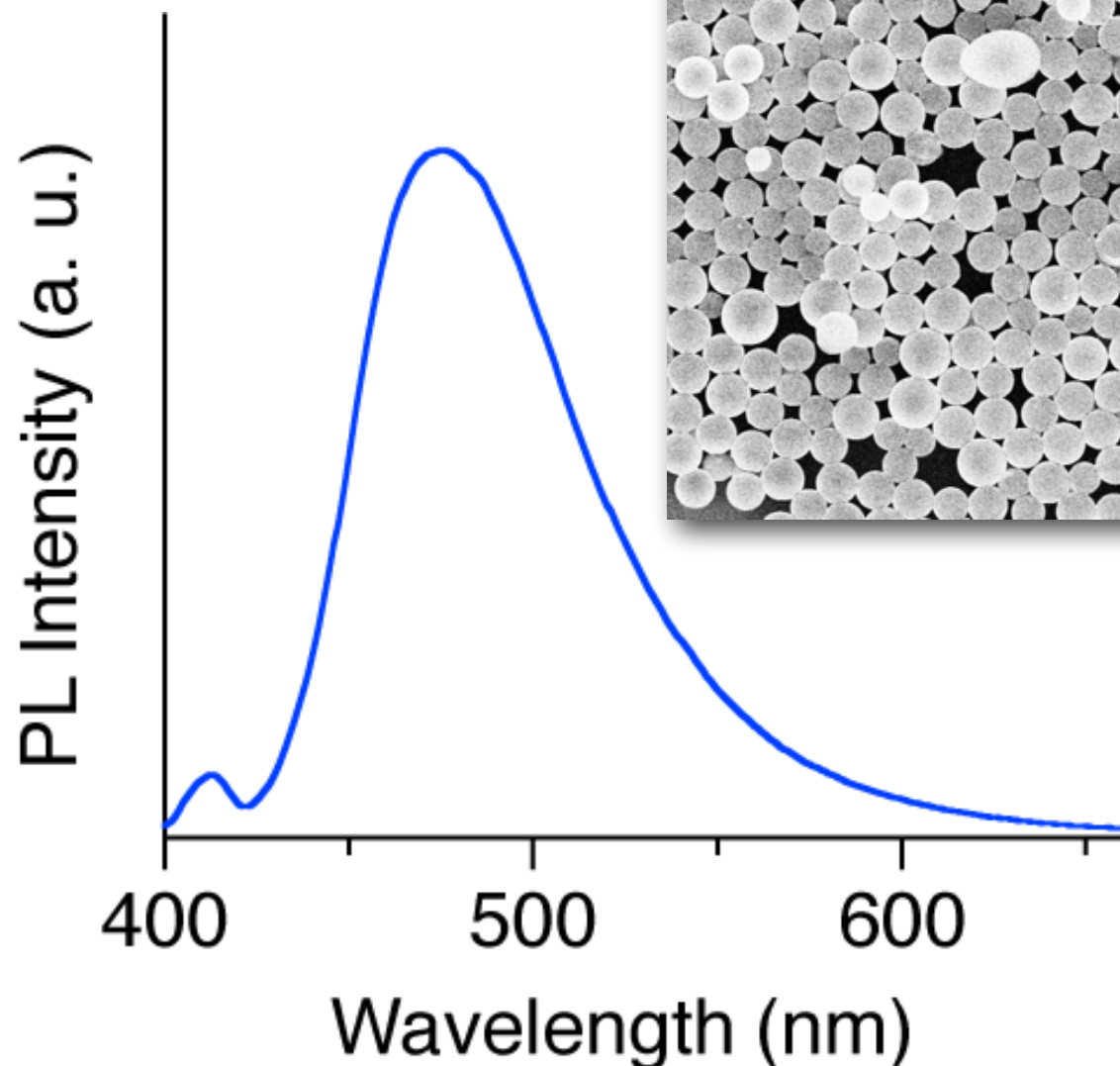
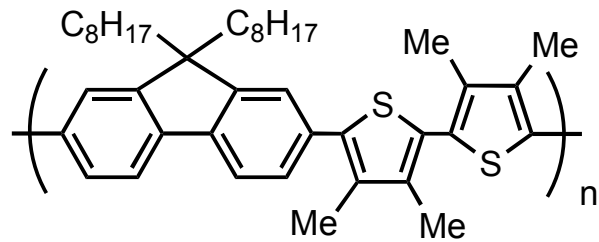
Alternating Copolymers



球体からの発光スペクトル：WGM共鳴発光

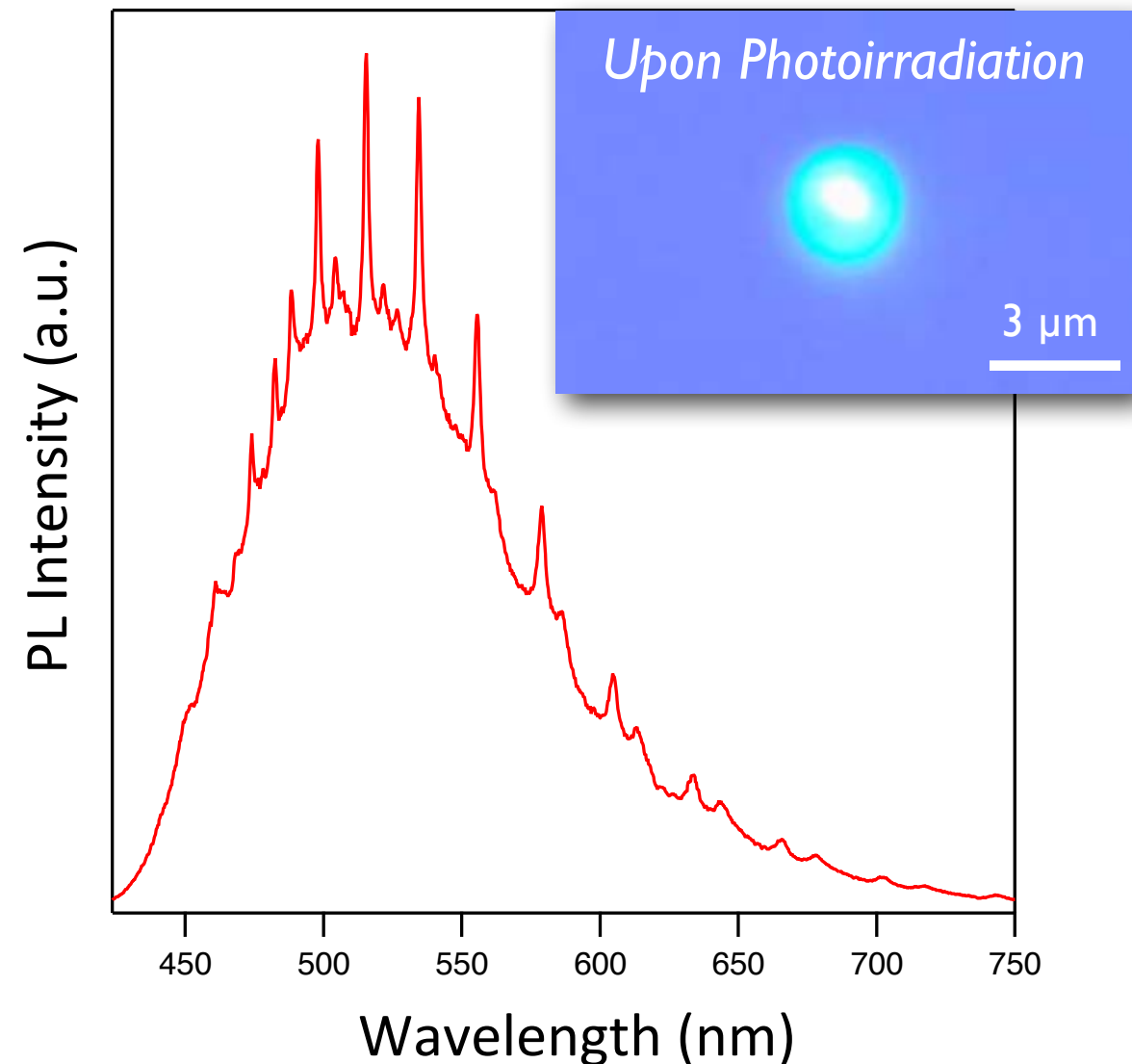
球体の薄膜からの発光

F8TMT2



単一球体からの発光

→ Whispering Gallery Mode (WGM) Photoemission

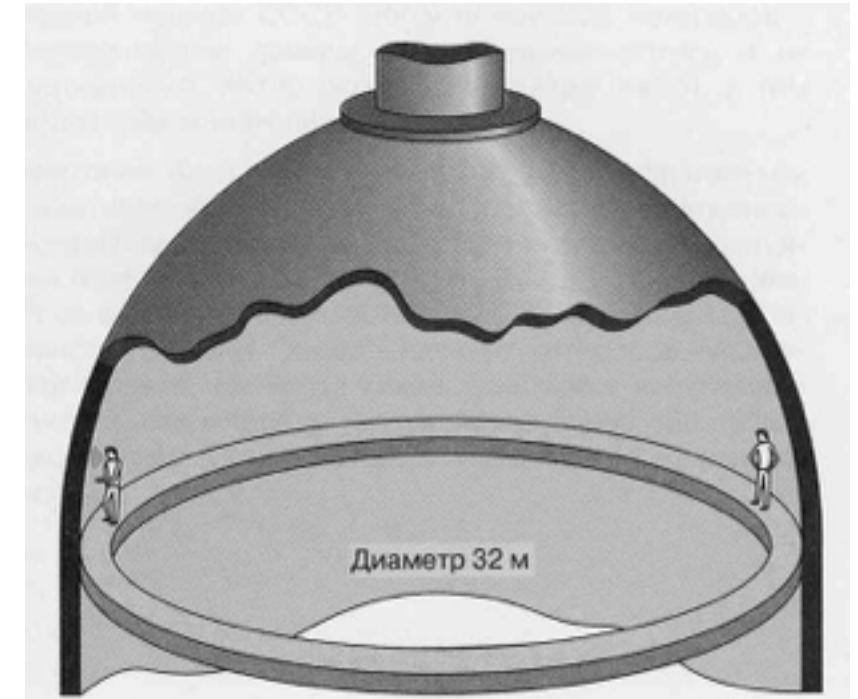


Sci. Rep. **2014**, *4*, 5902.

What is Whispering Gallery ? (ささやきの回廊)

セントポール大聖堂 (ロンドン)

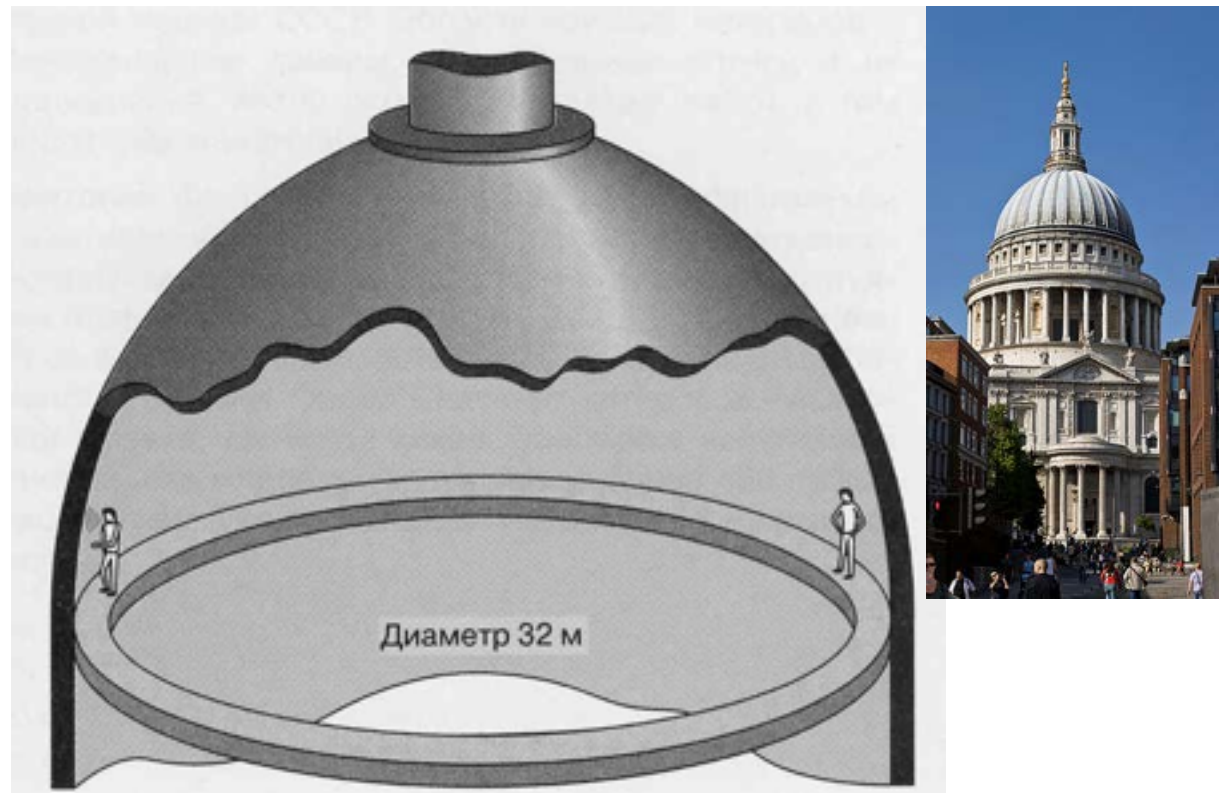
音が壁に沿って伝わる



Whispering Gallery Mode (WGM) 発光とは？

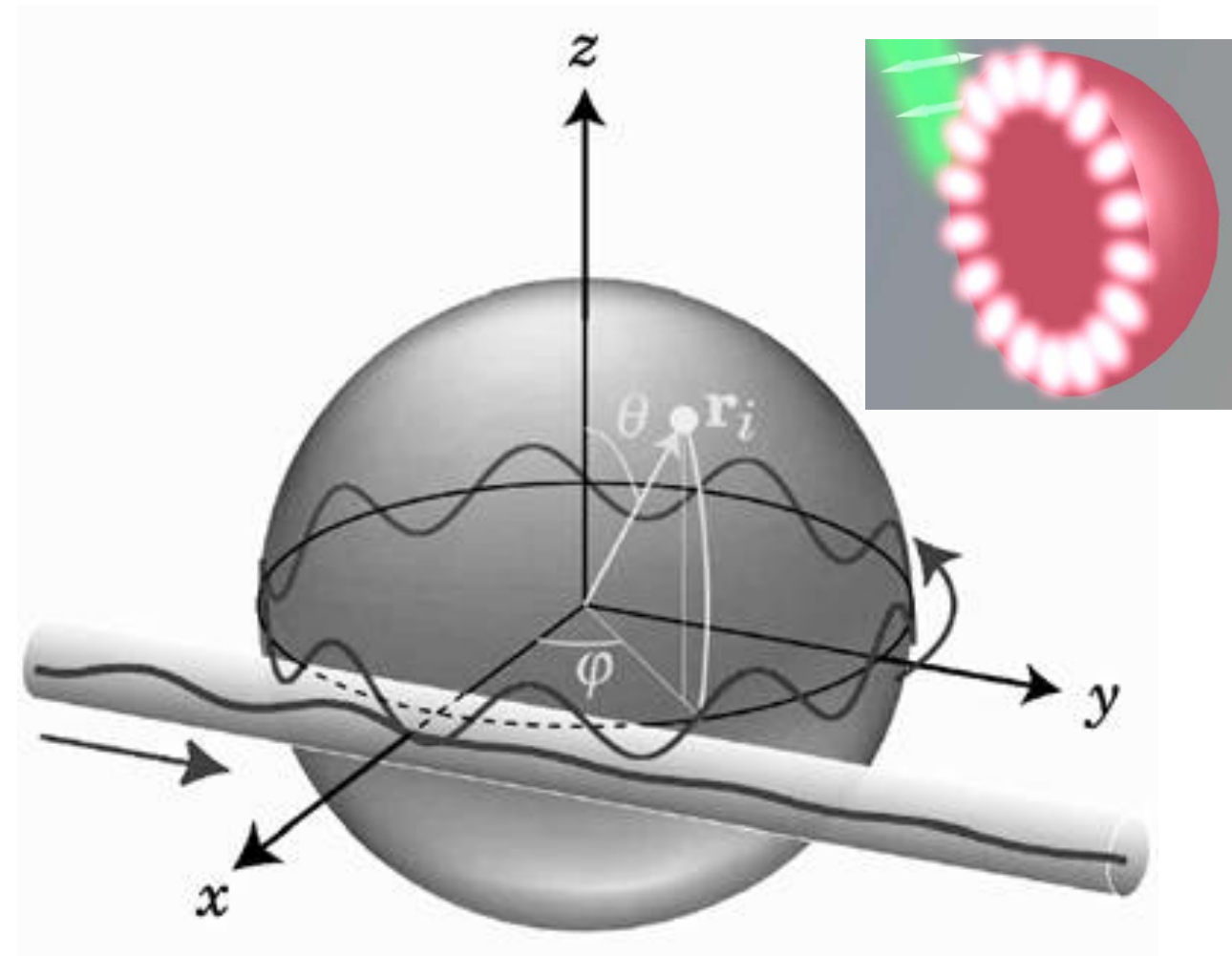
セントポール大聖堂

ささやきの回廊：音が壁に沿って伝わる



マイクロ球体

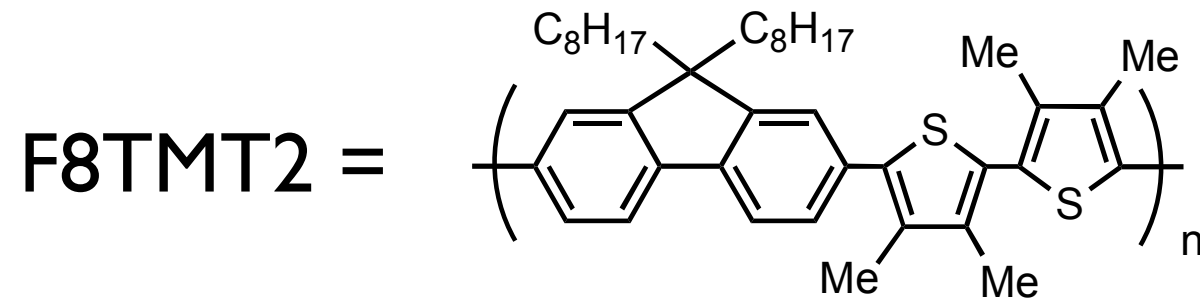
：光が円周に沿って伝搬



共鳴条件： $\underbrace{\eta \pi d}_{\text{Optical Path}} = \lambda n$

- η : Refractive Index
- λ : Wavelength
- n : Integer Number

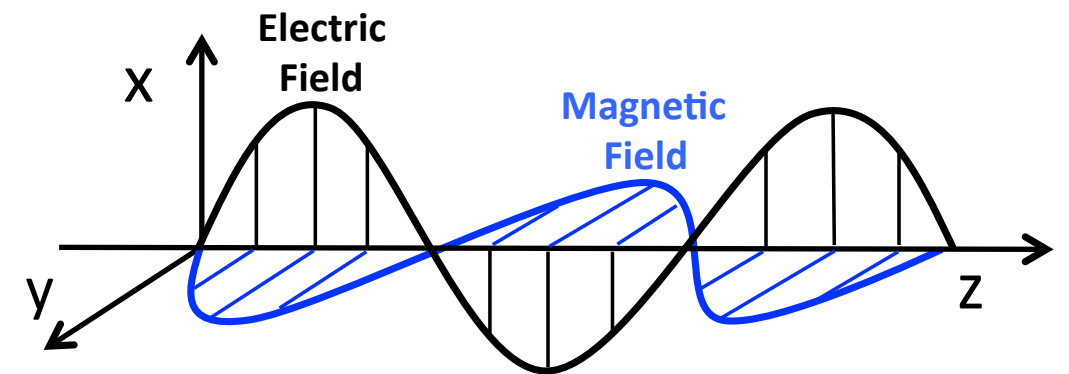
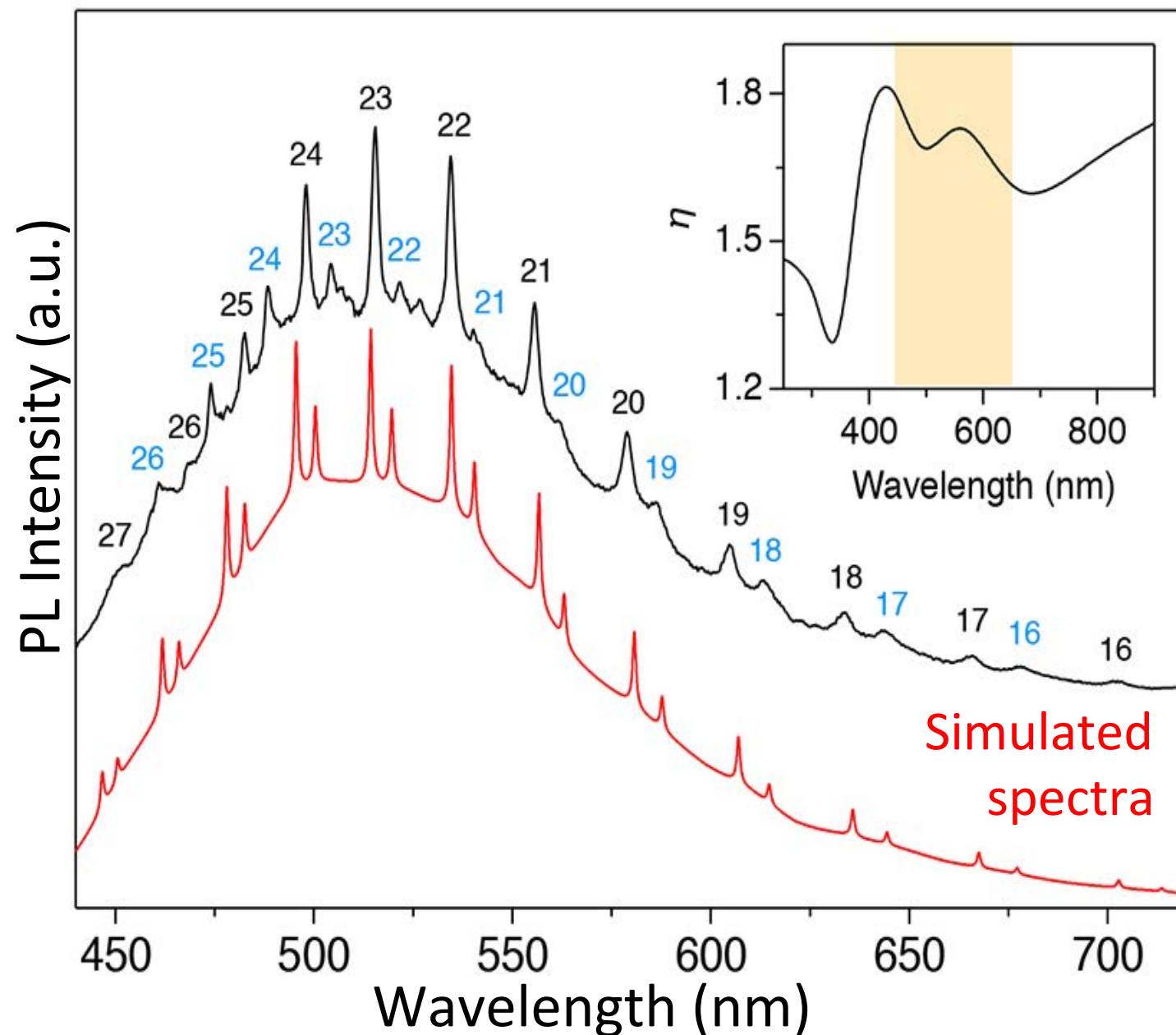
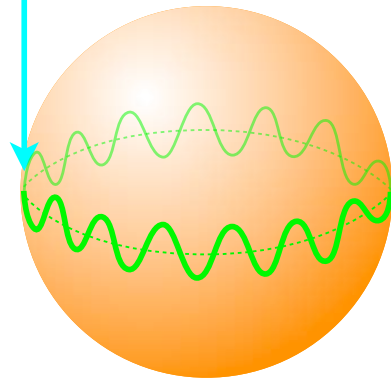
WGM発光：理論との比較



($d = 2.6 \mu\text{m}$)

$$\eta\pi d = \lambda n \quad \left[\begin{array}{l} \eta : \text{Refractive Index} \\ \lambda : \text{Wavelength} \\ n : \text{Integer Number} \end{array} \right.$$

Laser



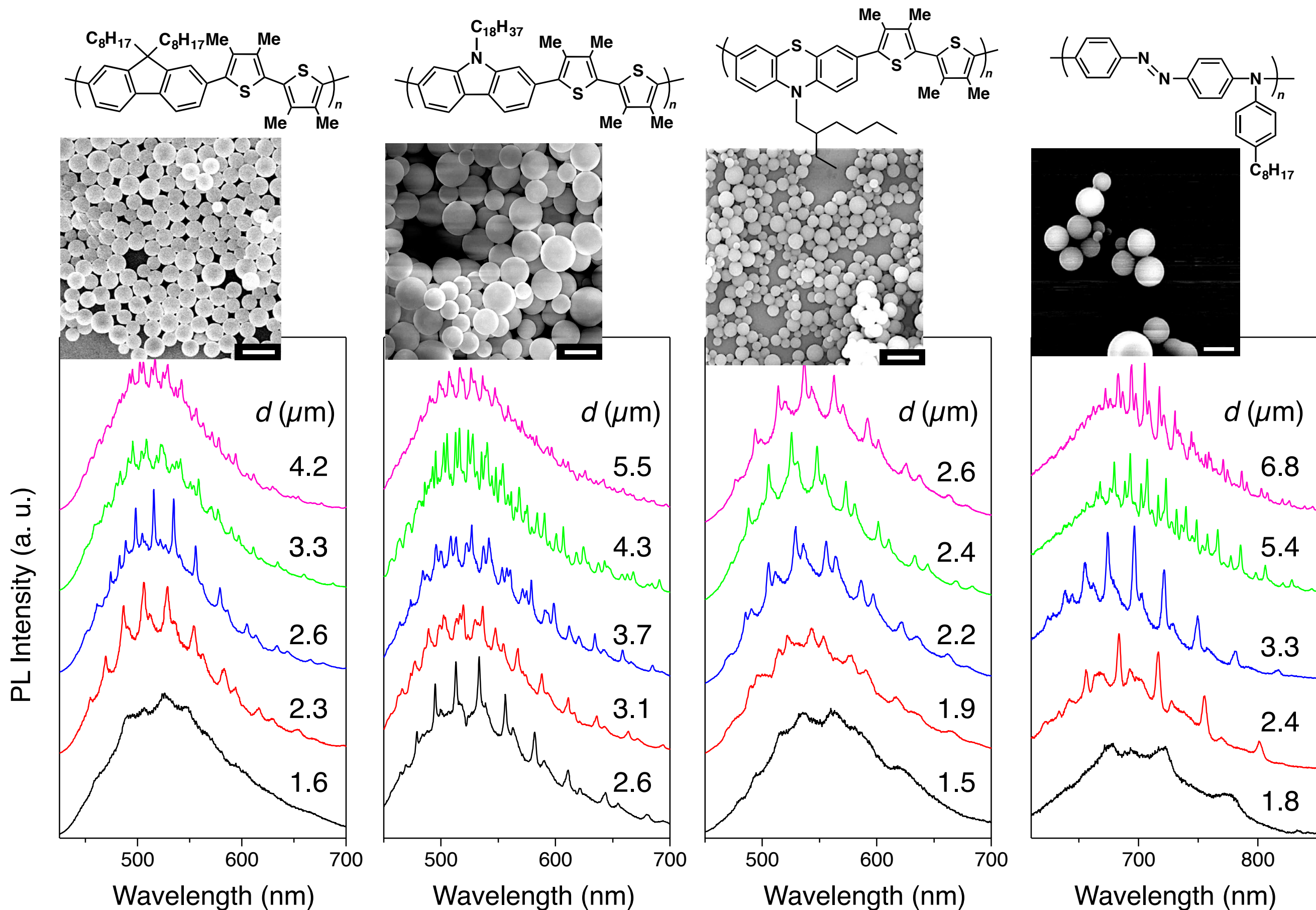
TMモード

$$\omega_n^E = \frac{c}{a(\epsilon\mu)^{1/2}} \left[n + 1/2 + 1.85576(n + 1/2)^{1/3} - \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\epsilon\mu}{\epsilon\mu - 1} \right)^{1/2} + \frac{3}{10\sqrt[3]{4}} 1.8557^2 (n + 1/2)^{-1/3} - 1.8557(n + 1/2)^{-2/3} \frac{\epsilon^{3/2}}{3\sqrt[3]{2}(\epsilon - 1)^{3/2}} \right]$$

TEモード

$$\omega_n^H = \frac{c}{a(\epsilon\mu)^{1/2}} \left[n + 1/2 + 1.85576(n + 1/2)^{1/3} - \frac{1}{\mu} \left(\frac{\epsilon\mu}{\epsilon\mu - 1} \right)^{1/2} + \frac{3}{10\sqrt[3]{4}} 1.8557^2 (n + 1/2)^{-1/3} - 1.8557(n + 1/2)^{-2/3} \frac{3\epsilon - 2}{3\sqrt[3]{2}\sqrt{\epsilon}(\epsilon - 1)^{3/2}} \right]$$

様々な π 共役ポリマー球体からWGM発光を観測





Sci. Rep. **2014**, *4*, 5902/1–5.

OPEN

SUBJECT AREAS:

CONJUGATED POLYMERS
NANOPARTICLES

Self-assembled conjugated polymer spheres as fluorescent microresonators

Kenichi Tabata^{1*}, Daniel Braam^{2*}, Soh Kushida¹, Liang Tong¹, Junpei Kuwabara¹, Takaki Kanbara¹, Andreas Beckel², Axel Lorke² & Yohei Yamamoto¹

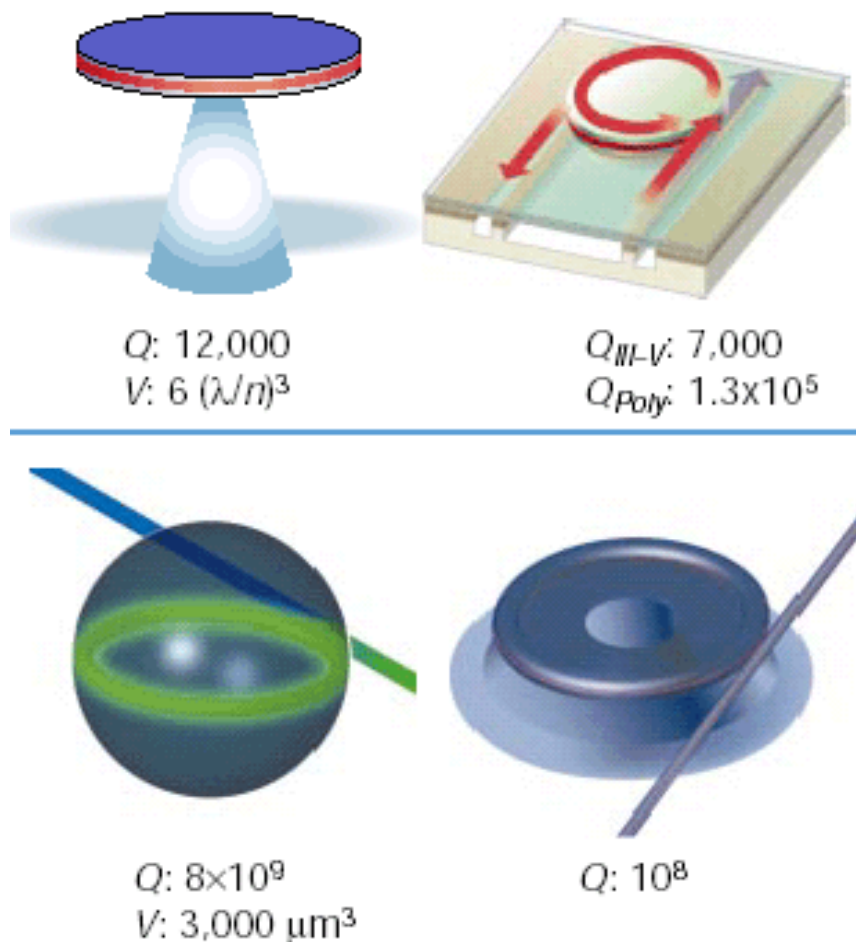
発光性マイクロ共振器

本マイクロ球体の特徴

1. 自ら**発光特性**を有する（発光色素添加が不要）
2. **高屈折**媒体（共役系高分子： $\eta = 1.6 \sim 2.0$ ）
3. **共振器**としての機能（マイクロ球体）
4. **作製が容易**（微細加工技術を必要としない）
5. **電荷注入**による電界発光・電流駆動レーザーが期待される

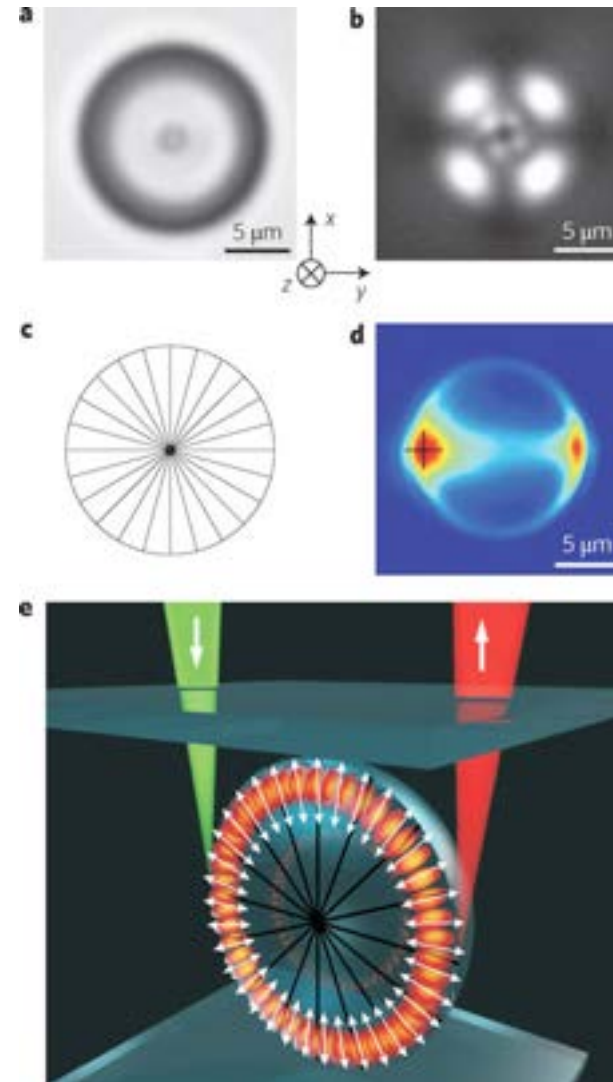
WGM 発光に関する報告例

微細加工によるマイクロ
ディスク・マイクロ球体



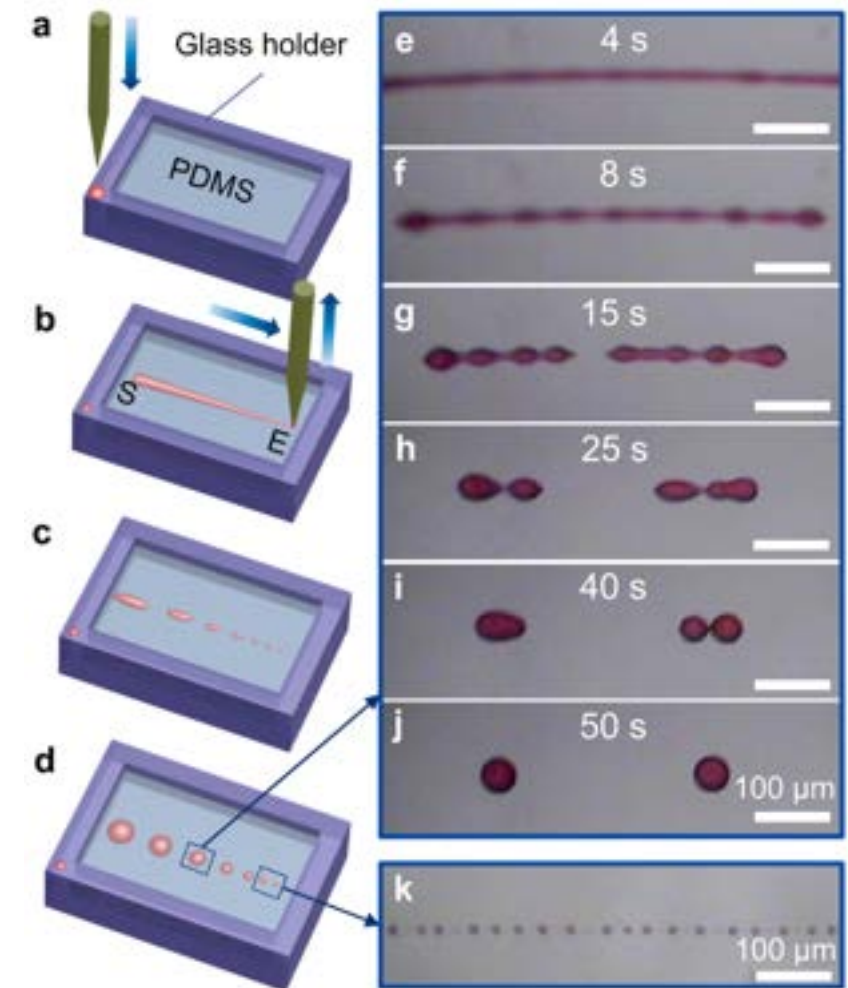
K. J. Vahala,
Nature **2003**, 424, 839.

蛍光色素を添加した
液滴・液晶



M. Humar *et al.*,
Nat. Photon. **2009**, 3, 595.

蛍光色素を添加した
ポリマーコロイド



V. D. Ta *et al.*,
Sci. Rep. **2013**, 3, 1362.

π 共役高分子単体からなる球体からのWGM 発光は初めて！
→ 新しい高分子エレクトロニクス・フォトニクスの可能性