

研究課題別評価書

1. 研究課題名

有機ナノサイズ凝集体の光アンチバンチング現象の解明

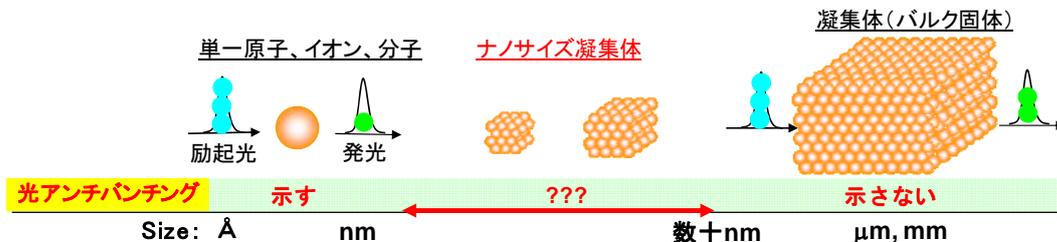
2. 氏名

増尾 貞弘

3. 研究のねらい

光アンチバンチングとは、ある時空間に存在する光子数が1つのみとなる、すなわち光子が離散的に存在することである。一般に、このアンチバンチングは単一原子やイオン、発光性分子などいわゆる「単一量子システム」からの発光において観測されてきた。複数の発光性分子からなる凝集体などの「マルチクロモファ系」は、光励起により同時に複数の励起子が生成し、それらはその寿命内で光子を発する確率をもつため、アンチバンチングを示さないことが常識であった。

本研究のねらいは、マルチクロモファ系であってもそのサイズをナノメートルスケールに制御し、励起子同士の消滅を巧みに利用することにより、アンチバンチングを示すことを立証することである。アンチバンチングを示す有機ナノ凝集体のサイズ、および光アンチバンチングのメカニズムを系統的に解明することを目的とした。



また、本研究の意義として以下の点が挙げられる。

新たな単一光子発生源の創製となる

光アンチバンチングを示すものは、「単一光子発生源」となる。究極の暗号通信である量子暗号通信などの次世代量子情報技術の確立には、高効率な単一光子発生源が必要不可欠であることから、近年、単一光子発生源に関して多くの研究が行われている。本研究は、マルチクロモファ系、つまり分子集合体などであってもサイズ制御により単一光子発生源として働くことを世界に先駆けて立証するものであり、超分子化学の技術などを駆使することにより様々な発光特性を有する高効率な単一光子発生源の創製へとつながる。

微小領域における励起子ダイナミクスについて新たな知見を与える

発光デバイスや太陽電池などの高効率化に向けて、励起子ダイナミクスについて知見を得ることは今後益々重要になると考えられる。これまで、そのダイナミクスの測定方法は、過渡吸収、寿命、発光収率測定などに限られていた。本研究は、光アンチバンチング測定という新たな観点から微小領域における励起子ダイナミクスについて新たな知見を与える。

ナノ物質・ナノ材料の全く新しい光機能となる

分子凝集体をナノサイズの空間に閉じこめることにより現れる、有機ナノ凝集体のこれまでにない新しい光機能であり、「ナノ」の有効性を示す画期的な結果となる。

4. 研究成果

4-1. 発光性分子から作製したナノサイズ凝集体の光アンチバンチング挙動

様々な発光性分子を用いて試みた結果、光耐久性などの問題から、主に図4-1に示す4種類のペリレンビスイミド誘導体を用い研究を遂行した。再沈法、および液中レーザーアブレーション法によりこれらのナノサイズ凝集体を作製した。ナノサイズ凝集体のサイズは、電界放射型走査電

子顕微鏡(FE-SEM)、および原子間力顕微鏡(AFM)により見積もった。サイズは、用いる化合物、および作製方法に依存して若干異なったが、おおよそ幅・高さが 65nm 程度までの凝集体が作製された。単一ナノサイズ凝集体の光アンチバンチング測定は、フェムト秒パルスレーザーを励起光源とし、共焦点顕微鏡下で行った。DMPDI について測定結果の一例を図 4-2 に示す。光子相関ヒストグラム(c)において遅延時間 0 のピークがその他の時間におけるものより低くなっている。0 における検出回数とその他の時間における回数の比を $g^{(2)}(0)$ として求めると、この場合 0.07 となり、この単一ナノサイズ凝集体は高い確率でアンチバンチングを示していることを意味する ($g^{(2)}(0)$ が 0 に近づくほどアンチバンチングの確率が高いことを意味する)。アンチバンチング挙動は、励起光強度に依存せず作製したほとんどのナノサイズ凝集体において観測されることを見出した。一方、サイズが数 μm のものからは、アンチバンチング挙動は観測されなかった。この結果は、複数の発光体からなる分子凝集体であってもサイズをコントロールすることにより、光アンチバンチングを示すことを世界に先駆けて実験的に立証したものである。

凝集状態の違い(結晶、非晶)とアンチバンチング挙動の相関を調べたところ、結晶状態を形成する DMPDI(a)、および PDIC8(b)においては他のペリレンビスイミド誘導体と比較しアンチバンチングを示す確率が高くなり、最も非晶性が強い TPPDI(d)においては、アンチバンチングを示す確率が最も低くなることを見出した。この結果は、凝集体中での励起移動・励起子消滅の速度が凝集状態に依存することに起因するためだと考えられる。ナノサイズ凝集体水分散液の過渡吸収測定から励起子消滅速度を見積もったところ、結晶状態を有するものにおいては励起子消滅速度が速いことがわかり、この考えを支持している。

また、図 4-2(a)(b)に示すように発光強度・寿命が時間共に変化する挙動が、ほとんどの単一ナノサイズ凝集体において観測された。発光の偏光測定などの結果から、この挙動はナノサイズ凝集体中において発光する場所が時間と共に変化していることに起因していることがわかり、これは複数の発光体から構成されるナノサイズ凝集体特有の発光挙動であることを明らかにした。

以上の結果から、複数の発光体から構成される分子凝集体であってもサイズを制御することによりアンチバンチング挙動が観測されることを見出した。しかしながら、この系の問題は、ナノサイズ凝集体のサイズを明確に制御することが困難なことであった。つまり、得られるサイズは数十 nm の分布を持ち、また化合物によってもサイズが異なることから、アンチバンチングを示すサイズを明確に特定するには至らなかった。そこで、発光性共役ポリマー鎖を用い、この問題解決を試みた。

4-2. 単一発光性共役ポリマー鎖の光アンチバンチング挙動

発光性共役ポリマーは、モノマーユニット十数個が1つのクロモファとして振る舞う特徴を示す。そのため、ある程度分子量が高いものであれば、単一ポリマー鎖が複数のクロモファを有するナノサイズ凝集体と捉えることができ、そのサイズは分子量、およびコンフォメーションにより制御可能であると考えた。そこで、異なる3つの分子量($M_n=55,000, 125,000, 2,600,000$)を有する共役ポリマー(ポリフェニレンビスイミド誘導体:MEH-PPV)を用い、分子量、およびそのコンフォメーションとアンチバンチング挙動の相関を詳細に検討した。コンフォメーションの制御は、不活性なホストポリマー中(ポリメチルメタクリレート:PMMA、およびポリスチレン:PS)に共役ポリマーをドープすること

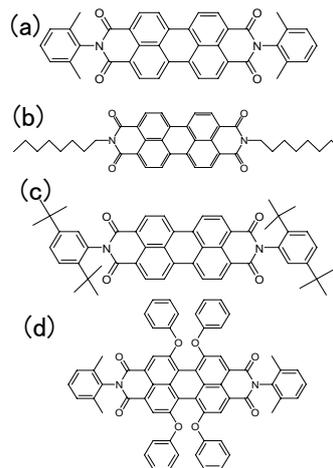


図 4-1 用いたペリレンビスイミド誘導体の化学構造式。(a)DMPDI, (b)PDIC8, (c)DBPDI, (d)TPPDI。

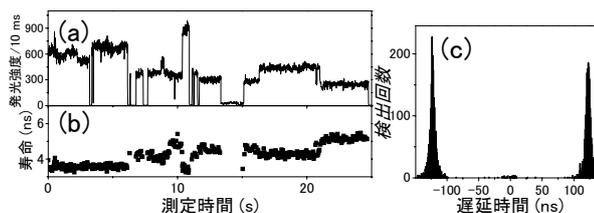


図 4-2 DMPDI 単一ナノサイズ凝集体の測定結果。(a)発光強度の時間変化、(b)発光寿命の時間変化、(c)光子相関ヒストグラム。

で、相溶性の関係に基づき行った。PMMA中においてMEH-PPV鎖は、よりつづれたコンフォメーションを形成することが報告されており、発光スペクトル測定からも同様の知見が得られた。単一MEH-PPV鎖のアンチバンチング測定より得られた $g^{(2)}(0)$ のヒストグラムを図4-3に示す。このヒストグラムから、分子量が低くなる、および同じ分子量であってもPMMA中ではつづれたコンフォメーションを形成する場合、 $g^{(2)}(0)$ の値が小さくなっておりアンチバンチングを示す確率が高くなっていることがわかる。次に、PMMA中よりもさらにつづれたコンフォメーションを形成した場合のアンチバンチング挙動を調べるために、極低濃度の母液から再沈法を行うことで単一MEH-PPV鎖からなるナノ粒子を作製した。分子量2,600,000では作製されたナノ粒子のサイズは約20 nmのほぼ単分散であった。より低濃度の母液を用いても、このサイズに違いが見られなかったことからナノ粒子は単一MEH-PPV鎖がつづれて形成されていると考えられる。分子量125,000、および2,600,000の単一ナノ粒子について得られた $g^{(2)}(0)$ のヒストグラムを図4-4に示す。よりつづれたコンフォメーションであるナノ粒子にすることで、PMMA中よりもさらに小さい $g^{(2)}(0)$ を示していることがわかる。以上の結果は、分子鎖の空間的なサイズが小さくなるにつれて、生成した励起子同士が消滅する速度が速くなるためアンチバンチングを示す確率が高くなると考えられ、サイズとアンチバンチング挙動には明確な相関があることを初めて示した結果である。

さらに詳細なサイズとアンチバンチング挙動の相関について知見を得るため、溶液中の共役ポリマー鎖に対し、蛍光相関分光法(FCS)とアンチバンチング挙動測定の同時測定を行った。その結果、良溶媒中の広がったコンフォメーションの場合、FCS測定からMEH-PPV鎖の流体力学半径は、それぞれ7、16、30 nmと求まり、7 nmのものについては明確なアンチバンチング挙動が観測された。この結果は、PS中の結果と同じ傾向であった。また、コンフォメーションの変化に伴うアンチバンチング挙動をより直接的に測定するため、分子量2,600,000(流体半径30 nm)の溶液に貧溶媒を加えながら測定を行ったところ、貧溶媒の増加に伴い流体力学半径は小さくなり、それに伴いアンチバンチングを示す確率が高くなる傾向が見られた。以上のことから、アンチバンチング挙動は、その発光体のサイズと明確な相関があることを示すことに成功した。

4-3. アンチバンチング挙動のメカニズム

共同研究者により行われた理論計算と本実験で得られた結果を比較検討し、アンチバンチング挙動のメカニズムにアプローチした。計算では、励起子数、励起子消滅速度(k_2)、輻射速度(k_r)、無輻射速度(k_{nr})をパラメータとし、アンチバンチングの確率との相関を求めた。その結果、まず、アンチバンチングを示すには $k_2 \gg (k_r + k_{nr})$ となる条件が重要であることが理論的にも示された。また、アンチバンチングの確率は、 k_2 と k_r および k_{nr} の相対比で決定され、 k_r または k_{nr} が k_2 と競争的になるとアンチバンチングの確率は低下することが示された。本実験で用いた系のような $k_2 > k_r$ となる場合、 $k_{nr} > k_r$ となる、つまり発光強度が低下するにつれてアンチバンチングの確率が低下することが示された。実験から得られた単一サイズ凝集体の発光強度とアンチバンチング挙動の相関を求めたところ、この計算結果と同じ傾向になることが確認されたことから、ナノサイズ凝集体のアンチバンチング挙動は、これらのパラメータを考慮することにより定性的には理解することが可能である

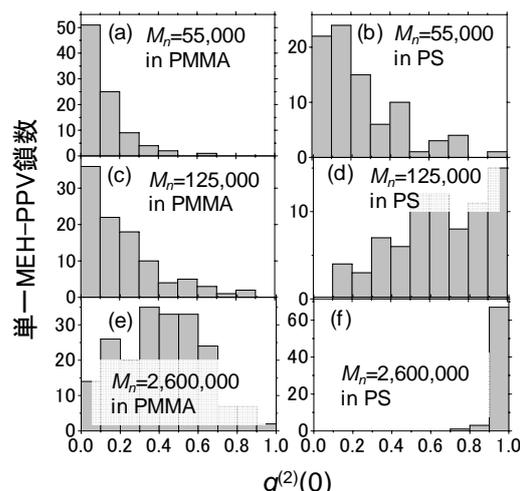


図4-3 単一MEH-PPVのアンチバンチング測定より得られた $g^{(2)}(0)$ のヒストグラム。

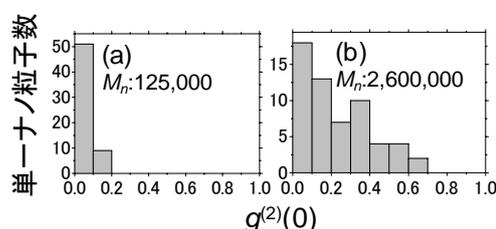


図4-4 単一MEH-PPVナノ粒子のアンチバンチング測定より得られた $g^{(2)}(0)$ のヒストグラム。

ことがわかった。今後、定量的な比較を行うことにより、より詳細なメカニズムの解明が可能になると考えている。

4-4. 局在プラズモン増強による単一光子発生源の高効率化

金属ナノ構造の局在プラズモンにより発光増強した場合の発光挙動として、発光強度の増加に伴い、発光の短寿命化、ブリンキング(発光の明滅)の減少、または、光耐久性の向上などが報告されている。これらの挙動は、高輝度、高繰返しに単一光子を発生可能な「高効率な単一光子発生源」の創製につながると考えた。しかしながら、発光増強した場合のアンチバンチング挙動については全く知見が得られていなかった。本研究では、特にマルチクロモファ系がプラズモンにより発光増強された場合のアンチバンチング挙動に注目した。そこで、まずは発光体としてコロイド状量子ドット(QD)を用い検討を行った。量子ドットもまた、上述のナノサイズ凝集体と同様に光励起により単一量子ドット内に複数の励起子が生成する系である。金属ナノ構造として銀ナノ粒子(AgNPs)を用い、図4-5のような試料を作製し、単一QDの発光挙動の測定を行った。その結果を図4-6に示す。銀ナノ粒子近傍の量子ドット(緑と青)では、発光強度の増加につれ、ブリンキングの減少、発光の短寿命化が観測され、それに伴いアンチバンチングを示しにくくなる相関があることを初めて見出した。

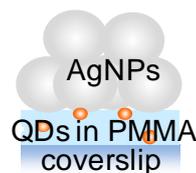


図4-5 測定用試料の模式図。(PMMA 膜厚: 25 nm)

一般に局在プラズモンによる発光増強は、次の3つの組み合わせにより説明される。(1)局在プラズモンの増強電場による吸収の増加(生成励起子数の増加)。(2)励起子による局在プラズモンの誘起・光放射(輻射速度の増加)。(3)金属による励起子の消光(無輻射速度の増加)。AgNPsがない場合の単一QDについて励起光強度依存性を測定したところ、生成励起子数が増加してもアンチバンチング挙動は観測され、ブリンキングの増加が観測された。これは励起子同士の消滅(オージェ過程)が高効率に起こるためであり、オージェ過程が起こるとQDのイオン化が誘起され、これがブリンキングの増加につながる。よって、(1)のみでは観測された発光挙動を説明できず(2)(3)も起因すると考えられる。つまり、(1)により複数の励起子が生成し、オージェ過程と競争的に(2)および(3)の過程が起こる。そのため、発光の短寿命化に伴い、ブリンキングの減少、およびアンチバンチングの確率低下が観測されたと考えられる。この結果は、金属ナノ構造の局在プラズモンを巧みに利用することにより、発光デバイスや太陽電池などへのデバイス応用において好まれざる過程である励起子の消滅過程を抑制可能であることを示唆している。これは、マルチクロモファ系と局在プラズモンが相互作用した系のアンチバンチング挙動を測定することにより初めて得られた知見である。

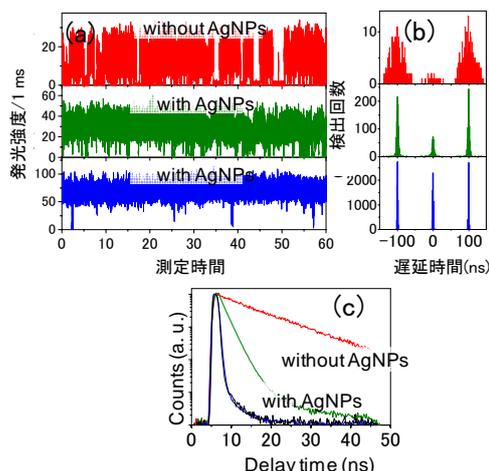


図4-6 単一QDの発光挙動。(a)発光強度の時間変化。(b)光子相関ヒストグラム。(c)発光減衰曲線。赤: AgNPsなし、緑、青: AgNPsあり。緑と青は、同じ試料中の異なる単一QDから得られた結果である。

【謝辞】

再沈法によるナノサイズ凝集体の作製は、東北大学多元物質科学研究所及川研究室で行っていただいたものであり、及川英俊教授、中西八郎教授、笠井均准教授、増原陽人助教(現山形大)には多大なご指導・助言をいただきました。また、理論計算は、産総研立矢正典先生、関和彦先生により行われたものであり、有意義な議論をさせていただきました。皆様に心より感謝申し上げます。

5. 自己評価

本研究は、複数の発光体からなる分子凝集体などであっても、そのサイズをナノメートルスケールに制御することにより、アンチバンチングが観測されることを実験的に立証し、そのメカニズムまでも系統的に解明することを目標として研究を行った。ペリレンビスイミド誘導体から作製したナノサイズ凝集体を用いることにより、サイズが数十 nm 程度までのものはアンチバンチングが観測されること、また、アンチバンチングの確率は凝集状態に依存すること等を実験的に見出すことに成功した。しかしながら、この系ではアンチバンチングを示す明確なサイズの特定には至らなかった。原因は、ナノサイズ凝集体の明確なサイズ制御が難しいことであった。そこでこの問題を解決するために共役ポリマーを用いた。その結果、狙いどおりアンチバンチングを示す明確なサイズを見積もることができ、共役ポリマー鎖の空間サイズ制御によりアンチバンチングの確率を制御可能であることを示すことに成功した。アンチバンチングのメカニズムについては、理論計算と合わせて考察した。当初の考えどおり、速い励起子消滅速度が重要であることが理論計算からも示された。また、アンチバンチングの確率は、励起子消滅、輻射、無輻射速度のバランスで決まることも示され、実験結果と定性的には一致することがわかった。つまり、ナノサイズ凝集体(マルチクロモフォア系)のアンチバンチングは、基本的にはこれらの速度を制御することにより、制御可能であるということまではわかった。詳細なメカニズムの解明には、今後、より定量的な評価が必要である。以上のことから、当初の目標は概ね達成できたと考えている。

さらに、アンチバンチング測定を駆使することで量子ドット-金属ナノ構造系の励起子ダイナミクスにもアプローチした。そして、発光増強が観測される場合にはアンチバンチングを示す確率が低下することを初めて見出した。この結果は、プラズモンとの相互作用により励起子消滅過程が抑制されることに起因していると考えており、アンチバンチング挙動を測定することにより初めて得られた知見である。今後、プラズモンとの相互作用を巧みに利用することにより励起子ダイナミクスのコントロールが可能になり、アンチバンチング測定を駆使することにより詳細な検証が可能になると考えている。

6. 研究総括の見解

単一量子システムからの光アンチバンチングはよく知られた現象であるが、発光性分子の集合体などのマルチクロモフォア系における光アンチバンチングの発現に関しては未開拓の分野であった。増尾研究者は、マルチクロモフォア系であっても、そのサイズをナノメートルスケールで制御すれば光アンチバンチングを示す場合があることを見だし、さきがけ研究では有機ナノサイズ集合体における光アンチバンチング発現のメカニズムを解明することにより、サイズ制御によってマルチクロモフォア系が単一光子発生源として働くという新しい概念を確立することを目指した。色素のナノサイズ凝集体を用いて、凝集体のサイズと光アンチバンチング挙動との関係を詳細に調べ、励起子移動、励起子消滅の速度が光アンチバンチング挙動を支配することを明らかにし、一方で励起子のダイナミクスの理論計算から実験結果が説明できることも示した。マルチクロモフォア系の光アンチバンチングの概念は単一発光性 π 共役ポリマー鎖や量子ドットを含む系へと拡張され、その有用性が実証された。

マルチクロモフォア系の光アンチバンチングという新しい概念を提唱し、確立したことは非常に大きな成果である。今後、この概念の下に新しい高性能の単一光子発生源の創製へ向けての展開と、更に、ここで確立した手法を駆使したナノサイズ凝集体における光物理過程の研究への大いなる発展を期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. “Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Dye Nanocrystal”

S. Masuo, A. Masuhara, T. Akashi, M. Muranushi, S. Machida, H. Kasai, H. Nakanishi, H. Oikawa, A. Itaya

Jpn. J. Appl. Phys., **46**, L268-L270 (2007)

“RESEARCH HIGHLIGHTS” in *Nature Photonics*, **1**, 253 (2007).

2. “Influence of Molecular Weight and Conformation on Single-Photon Emission from Isolated Conjugated Polymer Chains”
S. Masuo, T. Tanaka, S. Machida, A. Itaya
Appl. Phys. Lett., **92**, 233114-1-233114-3 (2008)
3. “Single-Photon Emission from a Single Nanoparticle Consisting of a Single Conjugated Polymer Chain”
S. Masuo, T. Tanaka, T. Murakami, A. Masuhara, S. Machida, H. Kasai, H. Oikawa, A. Itaya
Synth. Met., **159**, 805-808 (2009)
4. “Fluorescence Dynamics of Individual Charge-Transfer Complexes in Polymer Films Revealed by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy”
S. Masuo, Y. Yamane, T. Endo, S. Machida, A. Itaya
J. Phys. Chem. C, **113**, 11590-11596 (2009)
5. “Photon Statistics in Enhanced Fluorescence from a Single CdSe/ZnS Quantum Dot in the Vicinity of Silver Nanoparticles”
S. Masuo, H. Naiki, S. Machida, A. Itaya,
Appl. Phys. Lett., **95**, 193106-1- 193106-3 (2009).

②受賞

1. 第87日本化学会春季年会講演奨励賞(2007年5月)
「有機蛍光性色素からなる単一ナノ結晶の光アンチバンチング」
2. 第87日本化学会春季年会優秀講演賞(2007年5月)
「有機蛍光性色素からなる単一ナノ結晶の光アンチバンチング」
3. 第55回応用物理学関係連合講演会 講演奨励賞(2008年9月2日)
「ペリレン系ナノサイズ凝集体からの単一光子発生 -凝集状態依存性-」
4. 平成20年度高分子研究奨励賞(2009年5月28日)
「顕微蛍光分光法による単一共役高分子・超分子及び分子集合体の発光特性評価」
5. 第31回応用物理学論文賞(JJAP論文奨励賞)(2009年9月8日)
“Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Dye Nanocrystal”

③著書

1. 「有機ナノ結晶からのアンチバンチング光の発生」
増尾貞弘、板谷 明, *光学*, **37**, 472-474 (2008)
2. 「有機ナノサイズ構造体の光機能」
増尾貞弘 (分担執筆), *超分子サイエンス&テクノロジー*、エヌ・ティ・エス出版、2009年5月
3. 「共役ポリマー超階層構造のナノサイズ化による単一光子発生源の創製」
増尾貞弘、板谷明、町田真二郎(分担執筆)
次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、シーエムシー出版、2009年1月
4. “Formation of Nanosize morphology of Dye-doped Copolymer Films and Evaluation of Organic Dye Nanocrystals using Laser”
A. Itaya, S. Machida, S. Masuo (分担執筆), *Molecular Nano Dynamics*, Wiley-VCH, 2009年9月
5. 「光子アンチバンチング現象」

④国際講演

1. XXIII International Conference on Photochemistry (ICP2007)(29 July–3 August 2007, Cologne, Germany)
“Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Nanocrystal”
S. Masuo, A. Masuhara, M. Muranushi, S. Machida, H. Kasai, H. Oikawa, A. Itaya.
2. XXII IUPAC Symposium on Photochemistry 2008 (28 July – 1 August 2008, Gothenburg, Sweden)
“Photon Antibunching in the Emission from Single Organic Nanostructures”
S. Masuo, A. Masuhara, N. Nishi, M. Muranushi, T. Murakami, Y. Matsuda, S. Machida, H. Kasai, H. Oikawa, A. Itaya
3. MRS fall meeting 2008 (1–5 December 2008, Boston, USA)
“Single-Photon Emission from Single Nanostructures Consisting of Fluorescent Molecules”
S. Masuo, A. Masuhara, N. Nishi, M. Muranushi, T. Murakami, S. Machida, H. Kasai, H. Oikawa, A. Itaya
4. XXIV International Conference on Photochemistry (19–24 July 2009, Toledo Spain)
“Single-Photon Emission from Isolated Conjugated Polymer Chains in Rigid Polymer Matrices and in Fluid Solvents”
S. Masuo, M. Hosugi, S. Machida, A. Itaya
5. MRS fall meeting 2009 (30 November–5 December 2009, Boston, USA)
“Photon Statistics in Enhanced Fluorescence from a Single CdSe/ZnS Quantum Dot in the Vicinity of Metal Nanostructures”
S. Masuo, H. Naiki, T. Tanaka, S. Machida, A. Itaya

⑤国内講演

1. 第87回日本化学会春季年会(2007年3月25–28日、関西大学千里山キャンパス)
「有機蛍光性色素からなる単一ナノ結晶の光アンチバンチング」
増尾貞弘、増原陽人、赤司健明、町田真二郎、笠井 均、中西八郎、及川英俊、板谷明
2. 2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会(2008年3月27–30日、日本大学船橋キャンパス)
「ペリレン系ナノサイズ凝集体からの単一光子発生 –凝集状態依存性–」
増尾貞弘、増原陽人、西 信弘、村主 舞、村上 巧、松田佳久、町田真二郎、笠井均、及川英俊、板谷 明
3. 第70回応用物理学会学術講演会(2009年9月8日–11日、富山大学)
“Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Dye Nanocrystal”
Sadahiro Masuo (JJAP論文賞受賞講演)
4. 光化学討論会2009 (2009年9月16日–18日、桐生市市民文化会館)
「金属ナノ構造近傍における単一量子ドットの光アンチバンチング挙動」
増尾貞弘、内貴博之、田中照久、町田真二郎、板谷明
「サイズ制御した有機構造体からの単一光子発生」
増尾貞弘