

二次元結晶中の超分子ポリマー配列が異方的な 光輸送機能を実現！

【概要説明】

小型で高効率な光通信システムを回路化するためには、光を特定の方向にのみ輸送させるアクティブ型光導波路（*1）の開発が重要です。しかし、発光が物質に閉じ込められて光輸送（導波）する際は、等方的な拡散（*2）が起こるため、一方向に光を輸送することはできません。そこで、高知工科大学 林 正太郎准教授、松尾 匠助教、中林 真宏（大学院博士後期課程基盤工学コース1年）は、発光性分子の非共有結合（*3）に注目し、分子を一次元に配列させた超分子ポリマー（*4）を、二次元結晶中に、一方向に配列させることに成功しました。このポリマーの配列に従って、導波光の等方的な拡散が抑制され、従来の結晶では起こらない異方的光輸送機能の発現を示しました。

この成果は、2023年7月27日、Chemistry-A European Journal 誌（Wiley-VCH）に掲載されました。

【用語解説】

*1) アクティブ型光導波路

導波路自身が発光するタイプの導波路。

*2) 等方的な拡散

等方性の光導波路は結晶のどの方向においても光輸送機能が同じであるのに対して、異方性の光導波路は特定の方向にのみ光輸送機能が優れている。

*3) 非共有結合

共有結合以外の結合。正電荷と負電荷を帯びた原子、分子が互いに引き合っている力。

*4) 超分子ポリマー

弱い相互作用による分子の集合体。ここでは結晶中に交互配列した分子を指す。

【研究の背景】

現在の光通信システムに用いられる材料は、光を等方的に輸送するため、単一の情報を伝達するのみに留まっています。光を特定の方向に輸送する材料が開発できれば、情報の複合化によってデバイスの更なる小型化・集積化が期待されます。一方、発光性分子結晶の中にはアクティブ型光導波路として機能するものが報告されており、光輸送機能は結晶構造に由来することが明らかとなっています。しかし、導波は、等方的に起こることが一般的であり、光の拡散方向を制御することは困難な課題です。そこで、結晶構造を最適化することにより二方向の光輸送機能が大きく異なるアクティブ型異方性光導波路を実現することができるのではないかと考えました。

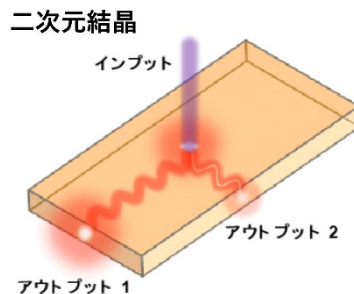


図1 結晶中における光輸送のイメージ図。レーザー照射位置で発光した光が結晶端まで伝播する。一次元結晶に比べて、二次元結晶ではより多方面に光輸送することができる。

異方性光導波路を実現するためには、結晶中の分子を一方向に整列することが要求されます。しかしながら、複雑な相互作用によって分子構造から結晶構造を完全に予測・制御することは困難です。そこで我々は方向指向性の強いヨードとピリジンの相互作用（*5）に着目した超分子ポリマーの合成を計画しました。この結晶の二方向における光輸送機能を減衰係数（*6）として算出し、結晶構造と照らし合わせて比較することで異方性光導波特性を評価することができます。

【用語解説】

*5) ヨードとピリジンの相互作用

ヨードは一部分に正電荷を帯びており、ピリジンは負電荷を帯びた窒素を有している。従って、ヨードと窒素の間には引力が働く。この引力は働く方向が決まっている。

*6) 減衰係数

光導波路の効率を評価するための指標。値が小さいほど効率の良い光輸送機能を指す。レーザー照射位置と結晶端の発光強度を比較して算出される。

【研究内容と成果】

本研究では、分子設計をはじめ、合成、結晶化、構造解析および光機能調査を行いました。2つのピリジンを有する発光性分子と2つのヨードを有する架橋分子（*7）を共晶化することにより二次元のプレート型結晶を作製しました。構造解析の結果、発光性分子と架橋分子は結晶中で一方向に交互配列していることが明らかとなりました。結晶方位と結晶構造を照らし合わせたところ、結晶の長軸方向と交互配列方向が一致していることから、長軸方向における光輸送機能が最も大きくなることが予想されました。そこで、長軸、短軸方向について減衰係数を算出した結果、それぞれ 52 dB / cm、2111 dB / cm と 40 倍以上の差が出ました。この結果から、作製した結晶が優れた異方性光導波特性を達成していることが明らかになりました。

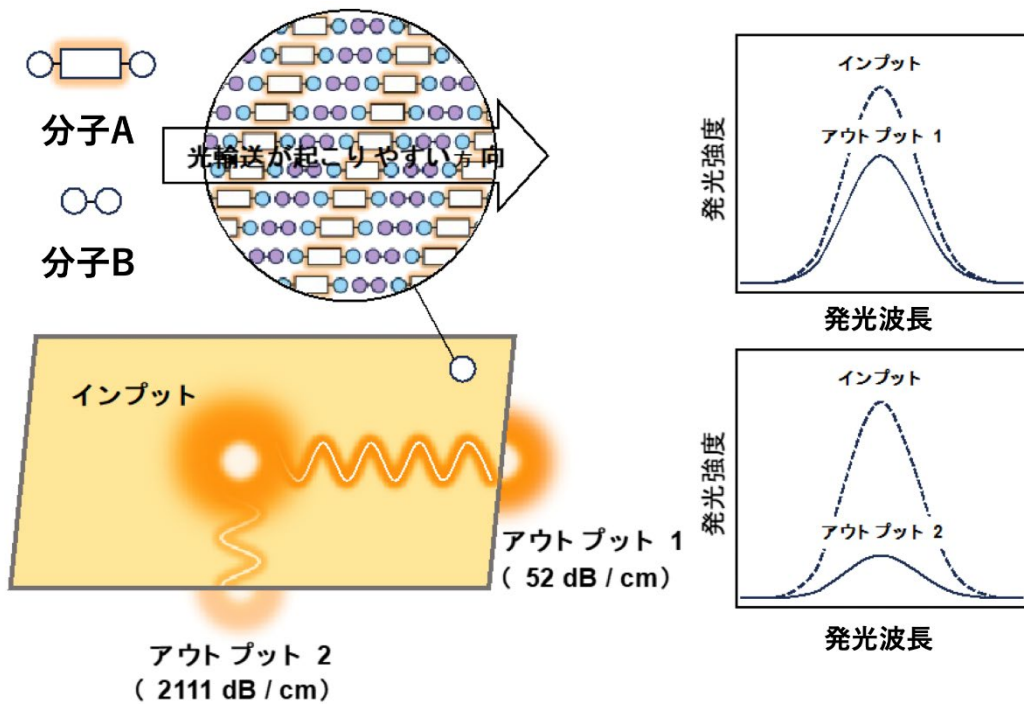


図2 本研究で作製した結晶と光機能測定イメージ図。アウトプット1とアウトプット2で光輸送機能が大きく異なっている。結晶中の分子A、分子Bが並んでいる方向によって決まる。

【用語解説】

*7) 架橋分子

発光性分子同士を繋ぐ役割を持つ分子。

この研究では、発光性分子の一次元配列の実現により、二次元（プレート型）結晶において優れた異方性光導波路を実現することに成功しました。これまで報告された異方性導波路は減衰係数の比が約 3.9 倍（140 dB / cm、540 dB / cm）であったのに対し、今回作製した結晶は 40 倍以上（52 dB / cm、2111 dB / cm）であり、現在報告されている有機結晶において最も優れた値を示しました。また、意図的な超分子ポリマーの配列が異方性光導波路の実現を可能にすることを見出しました。ヨードとピリジンの相互作用は、比較的弱い相互作用であるため結晶化条件の最適化が必要となりますが、方向指向性に優れているため異方性光導波路を実現する新しい戦略となることが期待されます。

【今後の展開】

有機結晶は、ユニークな光デバイスへと応用される可能性を秘めている魅力的な材料です。今回の研究では、二方向に対しての異方性導波路を実現するために結晶構造を制御するアプローチを選択しました。今後はこの手法を応用し、「任意の方向のみに優れた光導波を示す結晶」や「より優れた光輸送機能を有する結晶」の作製を行っていきます。

【研究資金】

本研究は、JST 創発的研究支援事業 JPMJFR211W、日本学術振興会科学研究費補助金（17H05171、18H02052、22K14671）の支援を受けて行われました。

【論文情報】

タイトル：Non-covalent Supramolecular 1D Alternating Copolymer in Crystal toward 2D Anisotropic Photon Transport（2次元異方性光輸送に向けた結晶中における1次元交互配列型の非共有結合性超分子）

著者：Mahiro Nakabayashi, Takumi Matsuo, Shotaro Hayashi

掲載誌：Chemistry-A European Journal

公開日：2023年7月27日

DOI: 10.1002/chem.202302351

【研究に関するお問い合わせ先】 高知工科大学 理工学群 林 正太郎 TEL. 0887-57-2516 E-mail: hayashi.shotaro@kochi-tech.ac.jp
【広報に関するお問い合わせ先】 高知工科大学 広報課 TEL.0887-53-1080 E-mail : kouhou@ml.kochi-tech.ac.jp