

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620068

研究課題名(和文)キラル共役系化合物による特異な円偏光発光特性の発現

研究課題名(英文)Chiral conjugated molecules leading to emergence of intrinsic circularly polarized luminescence features

研究代表者

古海 誓一(FURUMI, SEIICHI)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号：30391220

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、光弾性変調器(Photoelastic Modulators: PEM)の特長を生かして高精度に円偏光発光スペクトルを測定できるシステムを構築するとともに、白色発光、かつ大きな円偏光発光異方性を示す新しいキラル共役系化合物を開発する。PEMを利用したCPL異方性スペクトル測定装置は、市販の測定装置の性能と遜色なく測定できることを示唆しており、しかも市販の測定装置ではできない垂直方向への発光成分におけるCPL異方性スペクトル測定も実現できた。今後、本研究を発展させれば、キラル化学の研究における国内外への波及効果は非常に大きい。

研究成果の概要(英文)：This research project aims at the emergence of intrinsic circularly polarized luminescence (CPL) features from chiral conjugated molecules. For this purpose, we constructed an original optical system to enable precise measurement of CPL spectra from the chiral conjugated molecules. We succeeded in the measurement of CPL spectra by combining both photoelastic modulators (PEM) and excitation laser. We will demonstrate the precise CPL spectral measurements of chiral conjugated molecules at various situations such as solid-state crystals or films through our original optical measurement system.

研究分野：光機能性有機材料

キーワード：キラリティー 円偏光発光 共役系化合物 エネルギー移動 白色発光

1. 研究開始当初の背景

高い円偏光発光 (Circularly Polarized Luminescence: CPL) の異方性を示す化合物は、将来、高輝度液晶ディスプレイの光源、3次元ディスプレイの光源、高密度な光多重通信デバイス、さらにはセキュリティ用の蛍光インクへの応用が期待されている。発光材料に関する最近の基礎研究の動向は、優れた円偏光発光異方性を示す物質、さらには多色・多波長発光を示す物質の探索的研究へと研究フェーズがシフトしている。

最近、本申請者らは、新しいキラルな共役系化合物を合成し、特異な円偏光発光特性が発現することを見出している。たとえば、トリフェニレン骨格が立体的に重なった 1, 1'-ビトリフェニレン誘導体は、希薄溶液において円偏光発光異方性を示し、その異方性は分子キラル性に依存していることを見出した。さらに、ベンゼン環がらせん状に繋がったヘリセン誘導体は超分子集合体を形成することで、優れた円偏光発光異方性を示した。ごく最近では、フォトクロミズムを示すアゾベンゼン骨格を両末端に持つキラルなフェニレンエチニレン誘導体は、光照射によって円偏光発光異方性をコントロールできる興味深い結果も得ている。

円偏光発光異方性は、 g 値 $[g = 2(I_L - I_R)/(I_L + I_R)]$; I_L と I_R は、左円偏光と右円偏光の発光強度] で定量的に評価できる。これまで本申請者らは、純有機化合物としては優れた 10^{-2} のオーダーの g 値を示すキラル化合物を発見した。これまで $\lambda/4$ 板を使って g 値を測定してきたが、新物質探索の観点から、 10^{-2} 以下の微小な g 値を精度良く測定するために、光弾性変調器 (Photoelastic Modulators: PEM) を使った新しい測定システムの構築が必要である。 10^{-3} オーダーの微小な g 値を測定できれば、新物質に繋がるリード化合物、すなわち分子構造を改良するための出発化合物の探索という視点から、非常に重要な知見が得られるはずである。本研究は、PEM の特長を生かして高精度に円偏光発光スペクトルを測定できるシステムを構築するとともに、白色発光、かつ大きな円偏光発光異方性を示す新しいキラル共役系化合物を開発する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、キラルな共役系化合物の分子構造と円偏光発光特性との相関関係を解明することで、白色発光、すなわち全可視波長域で発光バンドを持ち、かつ大きな円偏光発光異方性を示す新しいキラル共役系化合物の開発である。

目標を達成するために、研究期間は3年間に設定した。これまで本申請者らの知見を基にして、分子内に大きな立体障害を持つキラル共役系化合物を分子設計・合成するとともに、高精度な円偏光発光スペクトル測定システムを構築する。複数種類のキラル共役系化合物を適切なモル比で混合することで、高効

率な分子間フェルスターエネルギー移動を誘起し、白色発光を実現する。その結果、「大きな円偏光発光異方性を示す白色発光性キラル共役化合物の創出」を目指す。

3. 研究の方法

キラルな化合物の溶液では通常、分子配向はランダムなので、一般的に発光成分に直線二色性成分を考慮する必要がない。微小な g 値を高精度かつ高感度に測定するためには、微小な偏光状態を検知できる PEM の導入する必要がある。本研究では、図1のような光学系を組み上げた。

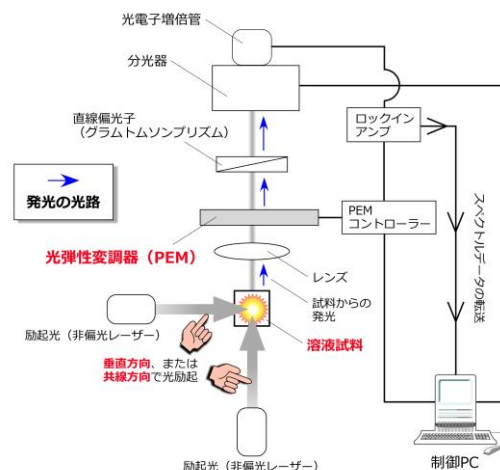


図1 本研究で構築する円偏光発光 (CPL) 異方性スペクトル測定装置。

PEM は石英やフッ化カルシウムなどの基板に交流の電圧を印加することで体積伸縮を誘起し、周期的に複屈折を変調する光学素子である。CPL 異方性スペクトル測定において高精度かつ短時間の測定が要求されるので、PEM の威力を発揮することができる。試料からの発光には直線偏光、楕円偏光、円偏光、部分偏光、ランダム偏光といった偏光状態があるが、「平均光強度」、「水平直線偏光強度」、「45度直線偏光強度」、「右円偏光強度」の4つのストークスパラメーターで表すことができる。1台のPEMを用いた場合、ロックインアンプを使った周波数解析を行うことで、「平均光強度」、「45度直線偏光強度」、「右円偏光強度」の3つのストークスパラメーターを高感度で計測することができる。その結果、精度良く微小な CPL 異方性を検知ことができ、波長をスキャンすれば CPL 異方性スペクトルを得ることが可能になる。これを位相変調法という。しがたって、 g 値が 10^{-3} オーダーの場合には、PEM を用いた CPL 異方性スペクトル測定が最適である。

図1に示すように、励起光は試料に対して垂直方向、または共線方向に設置し、適切な波長を持った非偏光の連続発振レーザーで光励起する。市販の CPL 異方性スペクトル測定装置は、励起光からの共線方向からの発光に限定されているが、本装置は励起光としてレーザーを用いているので、試料に対して

様々な角度から光励起することができる。試料からの発光はアクロマティックダブルレットレンズで集光し、PEMと直線偏光子を通して、CPL異方性スペクトルを測定する。直線偏光子は、高消光比のグラントムソプリズムを用いる。ノイズに埋もれた信号を検出するために、ロックインアンプを導入する。波長をスキャンしながら、CPL異方性スペクトル(1f成分)と発光スペクトル(DC成分)を測定する。当面の目標は、 10^{-3} オーダーの微小なg値のスペクトルを高精度に測定できる装置を構築した。

4. 研究成果

予備実験で、ある種のキラル化合物の溶液についてCPL異方性スペクトルを様々な方法で測定した。図2はその測定手法の模式図と実験結果である。

まず、CPL異方性スペクトルの指標となる市販の測定装置で測定した実験結果を図2a)に示す。市販の測定装置はXeランプを分光した単色光で溶液試料を光励起して、共線方向の発光成分をPEMに通すことで、発光スペクトルとCPL異方性スペクトルを測定している。つまり、位相変調法に基づいたCPL異方性スペクトル測定である。市販の測定装置による測定では、発光スペクトル(図2・中段)は440 nm, 475 nm, 510 nm付近に3つのピークを持っており、CPL異方性スペクトル(図2・下段)は約440 nmにg値のピークが現れていることが分かった。

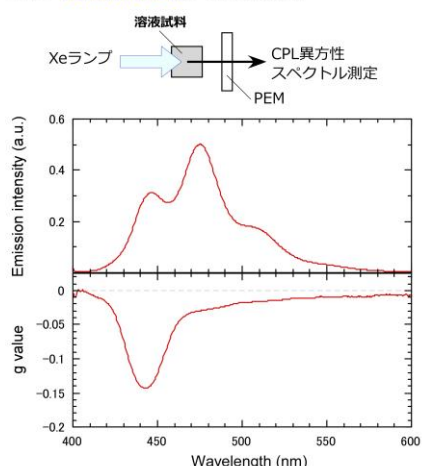
ついで、本申請者が構築した非偏光の半導体レーザーによるCPL異方性スペクトル測定装置によって得られた実験結果を図2b,c)に示す。市販の測定装置と同様に、励起光の共線方向の発光成分についてPEMを用いてCPL異方性スペクトルを測定した場合、図2b)のように、g値のピークは約440 nmに現れ、市販の測定装置で得られた実験結果と類似していることがわかった。さらに、図2c)に示すように、市販の装置では測定することができない垂直方向の発光成分について、CPL異方性スペクトル測定を可能にすることができた。図2c)・下段のようなCPL異方性スペクトルを得ることができ、図2a)と類似した実験結果になった。また、発光スペクトルについては、市販の装置と類似したスペクトル形状を示した(図2a-c)・中段)。

このように、本申請者が独自に構築したPEMを利用したCPL異方性スペクトル測定装置は、市販の測定装置の性能と遜色なく測定できることを示唆しており、しかも市販の測定装置ではできない垂直方向への発光成分におけるCPL異方性スペクトル測定も実現できている。

このように、本研究で構築した「非偏光レーザーによるPEMを用いたCPL異方性スペクトル測定装置」の拡張性は市販の装置より格段に大きく、研究対象の試料が溶液のみならずフィルムや単結晶といった固体試料の

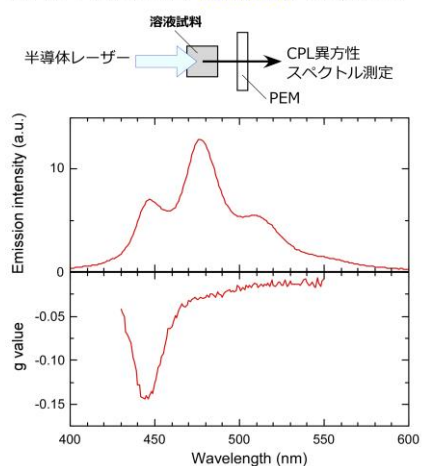
a)

PEMによる市販のCPL異方性スペクトル測定装置(共線方向のみ)の実験結果



b)

本申請者が構築したPEMによるCPL異方性スペクトル測定装置(共線方向)の実験結果



c)

本申請者が構築したPEMによるCPL異方性スペクトル測定装置(垂直方向)の実験結果

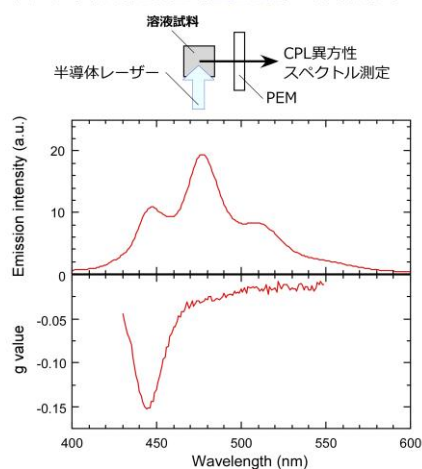


図2 (a-c) 様々なCPL異方性スペクトル測定手法の模式図(上段)、キラル化合物の溶液の発光スペクトル(中段)とCPL異方性スペクトル(下段)の測定結果。

CPL 異方性スペクトル測定が可能になる。今後、本研究を発展させれば、キラル化学の研究における国内外への波及効果は非常に大きいと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Ishizaki, S. Uenuma and **S. Furumi**, "Thermotropic properties of cholesteric liquid crystal from hydroxypropyl cellulose mixed esters", *Kobunshi Ronbunshu*, 査読有、72 巻、2015 年、737-745.
DOI: 10.1295/koron.2015-0029
- ② D. Okada, H. Kaneko, K. Kato, **S. Furumi**, M. Takeguchi and Y. Yamamoto, "Colloidal crystallization and ionic liquid induced partial β -phase transformation of poly(vinylidene fluoride) nanoparticles", *Macromolecules*, 査読有、48 巻、2015 年、2570-2575.
DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00337
- ③ K. Murayama, Y. Oike, **S. Furumi**, **M. Takeuchi**, K. Noguchi and K. Tanaka, "Enantioselective synthesis, crystal structure, and photophysical properties of a 1,1'-bitriphenylene-based sila[7]helicene", *Eur. J. Org. Chem.*, 査読有、2015 年、1409-1414.
DOI: 10.1002/ejoc.201403565
- ④ K. Nakamura, **S. Furumi**, **M. Takeuchi**, T. Shibuya and K. Tanaka, "Enantioselective synthesis and enhanced circularly polarized luminescence of S-shaped double azahelicenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、136 巻、2014 年、5555-5558.
DOI: 10.1021/ja500841f
- ⑤ K. Sakakibara, P. Chithra, B. Das, T. Mori, M. Akada, J. Labuta, T. Tsuruoka, S. Maji, **S. Furumi**, L. K. Shrestha, J. P. Hill, S. Acharya, K. Ariga and A. Ajayaghosh, "Aligned 1-D nanorods of a π -gelator exhibit molecular orientation and excitation energy transport different from entangled fiber networks", *J. Am. Chem. Soc.*, 136 巻、2014 年、8548-8551.
DOI: 10.1021/ja504014k
- ⑥ L. Tong, S. Kushida, J. Kuwabara, T. Kanbara, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, **S. Furumi** and Y. Yamamoto, "Tetramethylbithiophene in π -conjugated alternating copolymers as an effective structural component for the formation of spherical assemblies", *Polym. Chem.*, 査読有、5 巻、2014 年、3583-3587.
[* "Back Cover (裏表紙)" に採択されました。]
DOI: 10.1039/C4PY00023D
- ⑦ **S. Furumi**, "Active lasing from organic colloidal photonic crystals", *J. Mater. Chem. C*, 査読有、1 巻、2013 年、6003-6012.
DOI: 10.1039/c3tc30704b
- ⑧ **S. Furumi**, "Self-assembled organic and polymer photonic crystals for laser applications", *Polymer J.*, 査読有、45 巻、

2013 年、579-593. [* "Cover (表紙)" に採択されました。]

DOI: 10.1038/pj.2012.181

[学会発表] (計 11 件)

- ① **古海 誓一**, "ソフトな有機・高分子フォトニック結晶レーザー", 電子情報通信学会 (IEICE)・2016 年電子情報通信学会総合大会「有機光デバイス技術の最新動向(OPE, OME, PCC 共催企画セッション)」, 2016 年 3 月 17 日、九州大学(福岡県福岡市) (招待講演) .
- ② **古海 誓一**, "低環境負荷な半導体ナノ結晶の精密合成と高効率なフルカラーレーザー素子への応用", 公益財団法人 中部電気利用基礎研究振興財団・平成 27 年度 助成研究発表会、2016 年 3 月 10 日、メルパルク NAGOYA (愛知県名古屋) (招待講演) .
- ③ **古海 誓一**, "有機・高分子材料によるソフト・チューナブルレーザーの創製", 北海道大学 電子科学研究所・物質・デバイス領域共同研究拠点事業 第 12 回スマート分子材料講演会、2015 年 12 月 14 日、北海道大学(北海道札幌市) (招待講演) .
- ④ **古海 誓一**, "コロイドフォトニック結晶のレーザーへの応用展開", 公益財団法人 科学技術交流財団・コロイドマテリアル応用化研究会、2015 年 10 月 28 日、科学技術交流財団研究交流センター(愛知県名古屋) (招待講演) .
- ⑤ **古海 誓一**, "コロイド結晶のフォトニックバンドギャップによるレーザー発振", 物質・材料研究機構・コロイドフォトニック結晶シンポジウム「コロイド結晶研究の過去、現在、未来」、2015 年 3 月 18 日、独立行政法人 物質・材料研究機構(茨城県つくば市) (招待講演) .
- ⑥ **古海 誓一**, "自己組織化による有機・高分子フォトニック結晶の構築とレーザーへの応用", 京都高分子科学研究所・2014 KIPS 若手高分子シンポジウム、2014 年 12 月 12 日、京都大学(京都府京都市) (招待講演) .
- ⑦ **古海 誓一**, "オパールを模倣したナノ周期配列構造によるソフトな高分子レーザー", 積水化学・第 12 回 積水化学 自然に学ぶものづくりフォーラム、2014 年 10 月 16 日、イイノホール(東京都千代田区) (招待講演) .
- ⑧ **Seiichi Furumi**, "Active organic photonic crystal lasers by self-assembly", Univ. of Tsukuba, 2014 Tsukuba Nanotechnology Symposium (TNS'14), 2014 年 7 月 26 日、筑波大学(茨城県つくば市) (招待講演) .
- ⑨ **Seiichi Furumi**, "Self-organized organic photonic crystals for laser applications", 3rd International Conference on Nanotek and Expo (Nanotek-2013), 2013 年 12 月 3 日、Hampton Inn Tropicana Las Vegas (アメリカ・ラスベ

ガス) (招待講演) .

- ⑩ **古海 誓一**、"有機フォトニック結晶の自己組織化とアクティブレーザーへの展開"、電子情報通信学会 (IEICE) ・有機エレクトロニクス研究会、2013年11月22日、機械振興会館 (東京都港区) (招待講演) .
- ⑪ **古海 誓一**、"ボトムアップによる有機フォトニック結晶の構築とレーザーへの展開"、高分子学会 フォトニクスポリマー研究会、2013年6月13日、慶応義塾大学 (神奈川県横浜市) (招待講演) .

[図書] (計2件)

- ① **S. Furumi**、"Colloidal Photonic Crystals for Active Laser Applications"、Organic and Hybrid Photonic Crystals (Springer)、2015年、375-392.
- ② 澤田 勉, 不動寺 浩, **古海 誓一**, 迫田 和彰、"ソフトフォトニック結晶を活用した研究開発テーマの発掘"、技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘 (技術情報協会)、2013年、449-454.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)
なし

○取得状況 (計0件)
なし

[その他]

ホームページ等

http://www.tus.ac.jp/fac_grad/p/index.php?69b1

受賞

- ① **古海 誓一**、ホソカワ粉体工学振興財団 ホソカワ粉体工学研究奨励賞、2013年9月3日.
- ② **古海 誓一**、船井情報科学振興財団 船井学術賞、2013年4月13日.

6. 研究組織

(1)研究代表者

古海 誓一 (FURUMI, Seiichi)
東京理科大学・理学部第一部・応用化学科・准教授
研究者番号：30391220

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

竹内 正之 (TAKEUCHI, Masayuki)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・分子機能化学グループ・グループリーダー
研究者番号：70264083