

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：17501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870996

研究課題名(和文) 固体円偏光蛍光分光計の開発による新規円偏光蛍光材料の創製

研究課題名(英文) A solid-state dedicated circularly polarized luminescence spectrophotometer:
Development and application

研究代表者

原田 拓典 (Harada, Takunori)

大分大学・工学部・准教授

研究者番号：80581339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光学異方性試料に対応可能な円偏光蛍光(CPL)分光計の開発およびCPLシグナル解析法の構築を行い、新たなCPL材料の創製に取り組んだ。本研究で得られた知見を以下に示す。1. 光学的異方性存在下でのCPL測定を可能にした解析法および分光装置を開発、2. 局在表面プラズモン共鳴(LSPR)電場増強効果により蛍光物質の蛍光強度の低下を生じずにキラル光学特性の増強に成功。3. このLSPR-CPL挙動の応答性に関する報告例は無く、これは複雑な分子設計の代替法として金属ナノ粒子と相互作用するための表面修飾剤を導入するのみのシンプルな方法であり、汎用性と新規性を併せ持つことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed a new method utilizing the phenomenon of plasmon resonance to amplify emission via circularly polarized luminescence (CPL), achieved by the use of a specially designed circular dichroism (CD) & circularly polarized luminescence (CPL) spectrophotometer and an analytical procedure. Specifically, we have constructed porphyrin complexes that are electrostatically coordinated to surfactant molecules, which in turn bind to silver nanoparticles that elicit the said plasmon resonance. The chiroptical properties of anionic meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin complexed with cationic surfactants were enhanced by interaction with silver nanoparticles (AgNPs) in acidic solution. This excitation of AgNP surface plasmon resulted in |gabs| and |glum| values that were several times greater than in the unbound AgNPs. This new technique has the potential to be used in many chemical and biological applications that necessitate highly sensitive CPL measurements.

研究分野：機能物性化学

キーワード：円偏光蛍光 キラル プラズモン ナノ複合体 超分子

1. 研究開始当初の背景

励起状態のキラリティを取り扱う円偏光蛍光 (CPL) 測定は、出現当初 1960 年代は、CPL 試料の応用範囲が限られており、特定の基礎研究のみに限定されていたが、近年、CPL 物質が、画像表記ディスプレイの偏光光源をはじめとし、記憶材料、セキュリティペイントなど高度な光情報ツールとして認識され、デバイス開発の機運が高まるとともに、CPL 測定法の有用性が再認識されつつある。CPL 光学特性を巧みに利用したキラル有機発光材料は、多様性・分子設計の自由度、材料の柔軟性、比較的安価であるという利点から新たな光情報機能分子材料として期待が寄せられている。特に外部刺激(化学刺激¹、光刺激²、キラル溶媒³、攪拌^{4,5}など)により誘起された有機円偏光発光材料に関する探索・研究が積極的に行われており、円偏光光源をはじめとした、新しい機能発現が期待されている。しかし、有機化合物由来の円偏光蛍光物質は、実用化までには下記に示すハードルが残されており、いまだ汎用展開には至っていない。この理由として下記2点が挙げられる。

第一に CPL 物質をデバイスとして機能発現させるには、固体薄膜化・分子の配向制御が重要であり、そのため光学的異方性存在下での物性評価が可能な技術・解析法が必須である。CPL 分光法は、電子励起状態における分子のキラリティに関する情報を与えてくれる唯一の測定法であるが、Dekkers,⁶ Shindo⁷らは、CPL 分光計が同期検波法に基づく偏光変調分光装置である以上、光学異方性試料では直線偏光偏光 (LPL) と装置の非理想性とのカップリング効果の影響で、真の CPL シグナルが得ることは困難であると言及しており、溶液状態でさえそのシグナル解析には十分に注意する必要があると警鐘を鳴らしている。つまり既存の CPL 測定は、電子遷移吸収に基づくキラリティ測定 (CD, CB) 同様、光学的等方試料に限定されている。結果、CPL 測定はある特殊な場合を除いて、光学的異方性を示す試料の CPL 非対称性の精密計測は成功例がなく、円偏光蛍光研究は停滞してきた。したがって、CPL 材料の開発には、真の CPL シグナル解析法の考案が急務であり、その重要性は明らかである。最近、研究代表者は、分光計の性能評価に有効な手段である Stokes-Mueller Matrix 法を用い、光学的異方性を示す試料に対する CPL シグナル解析を考案し、はじめて固体 CPL 測定を実現した。⁸ ただしこの解析法は、発光光学軸と吸収光学軸が同一である前提に基づく特殊理論であり、CPL シグナル解析には、光学異方性に関する電子遷移基底状態と励起状態における両方の情報が必要であることが明らかとなった。本課題では、特殊 CPL 理論が適応不可な固体 CPL サンプルに対応した包括的な一般 CPL 解析法および基底・励起状態のキラリティを同時に測定可能な円二色性兼用円偏光蛍光 (CD&CPL) 分光計の構築を目的とす

る。この CD&CPL 分光計は市販 CPL 分光計をベースに構築することができ、一般に市販されている光学素子や、検出器を用いて、これまで不可能であった真の CPL 測定が達成できるという最大の特徴を持つ。すでに固体状態での CD 測定を唯一可能としている、全偏光対応型分光計および偏光解析⁹を構築し、キラル分光学において十分な know-how を持っており、実現性は非常に高いものと期待される。

第2の理由として、CPL 材料開発の大きな壁となっているのは、高価な光学活性高純度原料と量子収率(輝度)である。CPL 活性物質は、一般に基底状態でキラリティを示す必要があり、キラル分子もしくは不斉源を導入するなどした光学活性物質が、大多数を占め、高価な光学活性高純度原料が必要になる。また量子効率と円偏光度には trade-off 関係が挙げられ、CPL シグナルの定量的な評価の指標である、Kuhn 非対称性因子 (g_{lum})⁶ ($= 4|m||\mu|(|m|^2+|\mu|^2)^{-1}\cos\theta$) の定義から、一般に高い量子収率を得ようとする場合、電気双極子許容遷移の $\pi-\pi^*$ 遷移を必要とするが、この場合 g_{lum} 値が $<10^{-3}$ 程度の小さい値となる。一方、大きな g_{lum} 値を得ようすると、磁気双極子許容遷移の $n-\pi^*$ 遷移から 10^{-1} 程度の大きな強度が得られるが、発光強度は減少する。したがって、高い量子効率と高い g_{lum} 値を兼ね備えた材料を実現するには、立体構造と光遷移を加味した複雑な分子設計が必要となる。これらの問題点を解決するため、自己会合凝集形態により g_{lum} 値の可変が可能であり、量子収率の高い電気双極子許容遷移吸収を持つ比較的安価なアキラル色素を building block とする CPL 材料の創製を目指す。予備的知見から、色素コンポーネントはキラル転写補助剤により g_{lum} 値を容易に増大でき、複雑な分子設計の必要が無くシンプルに温度変化のみで CPL-ON OFF 制御機能を持つことが明らかとなった。¹⁰ 温度刺激に対する CPL 挙動の応答性に関する報告例は無く、これは独創性と新規性を併せ持つ。CPL 物性・光学的性質の評価、CPL 符号制御を行ってきた研究成果に基づき、さらに高い円偏光能を示す条件を検証する。

References

1. H. Maeda, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 9266 (2011).
2. H. Hayasaka, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 20, 1243 (2010).
3. Y. Nakano, et al., *Polym. Chem.*, 1, 460 (2010).
4. K. Okano, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 3376 (2011).
5. Z. El-Hachemi, et al., *J. Eur. Chem.*, 14, 6438-6443 (2008).
6. H. P. J. M. Dekkers, *Circular Dichroism: Principle and Application*, WILEY-VCH 2000.
7. Y. Shindo, et al., *Appl. Spectrosc.*, 46, 1251-1259 (1992).
8. T. Harada, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 530,

126-131 (2012).

9. T. Harada, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 413, 445-449 (2005).

10. T. Harada, et al., *Chem. Lett.*, in press (2012).

2. 研究の目的

本申請では、有機化合物を用いた円偏光発光材料の創製とその光学物性評価に必要な装置開発に取り組む。本課題では、包括的な CPL 偏光解析に基づく最適化された分光計を新たに構築し、考案した CPL 解析法を用いた物性評価による、発光デバイスを指向した新規円偏光発光物質の創製を目的とする。光学的異方性存在下において真の CPL 測定が可能な CPL 装置開発を最重要項目とする。これまで測定困難であった真の CPL シグナルが測定可能となる本研究成果は、新規性と独創性を併せ持ち、飛躍的に CPL 研究の進展が期待されるものと確信する。

3. 研究の方法

(1)CPL シグナル解析には電子遷移基底状態と励起状態の光学異方性測定が不可欠であるため、CD&CPL 同時測定が可能な光学系にする。CD と CPL 測定モードの切り替えは、励起モノクロメータ(ExMo)およびミラー(M1)を光路からシフトさせることで、達成させる。この手法は電子遷移吸収測定から求めた光学軸を利用し、CPL 測定と解析ができる点からも有効な方法である。加えて、任意の波長に対して PEM 駆動電圧を 1 次および 2 次ベッセル関数値が同じ値をとる、つまり 0 次ベッセル関数がゼロ ($J_0(\delta_0) = 0$) になるよう駆動電圧回路をプログラミングする。これにより、発光側の LPL 計測を可能にする。既に、研究代表者は、CD&CPL 分光計の構築の準備として、大田区産業振興協会「新事業展開に対する助成金」(平成 23 年~24 年度)の補助を受け「固体円二色性分光計の光学システム的设计・試作」に取り組む分光器の開発に成功している。本研究助成により、回折格子、ディポラライザー、ミラー、レンズ、PEM、アナライザー、検出器、各々を厳選し分光計を構築し、光学異方性計測のため高調波(100 kHz)ロックインアンプを導入する。Stokes-Mueller 行列解析より、サンプル(S)の後方にマウントされているレンズ(L2)と PEM の静的残留複屈折と光学軸、およびアナライザーの消光比と光学軸の精度がアーティファクトシグナルに大きく関与することが、明らかになった。複屈折(LB)測定を行い、 10^{-3} OD 以下の光学素子を導入する。各々光学素子の高精度な光学軸調整を行い、光学素子の非理想性を出来るだけ回避し、カップリング効果由来のアーティファクトシグナルの最小化を図る。真の CPL を求める解析法の妥当性は、蛍光性の 1 軸性キラルベンジル結晶を用いてすでに確認済みである。この標準結晶サンプルを用いて、構築した分光計のシグ

ナルチェックを実行する。計画通りに進まなかった場合は、図 1 に示すように既存 CD 分光計をベースにし、CPL モジュール部分のみの構築に切り替える。Z、Y 軸方向それぞれに CD と CPL の光学系を分離して構築し、サンプルのみ共通項にし CD&CPL 同時測定の達成を図る。

(2) 円偏光発光材料の問題点として、高価な光学活性高純度原料、高輝度と高円偏光度の両立が難しいことが上げられる。そこで光学不活性なフルオロフォア(fluorophore)からなるキラルな自己会合凝集体による高特性の円偏光性発光材料の創製を行う。本課題では、分子自体はアキラルだが、ある条件下で自己会合凝集体を形成し、その超分子構造がキラリティを有するシアニン色素をモデル化合物とし、凝集体のキラリティの制御を行うことで、高い量子効率、円偏光度をもつ円偏光発光材料の開発を目指す。予備的な結果から、これらキラル円偏光材料候補色素のキラルな自己会合凝集体は、高い蛍光量子収率、高い円二色性 (>0.05) を示し、サーモクロミズム CPL 特性によるキラルスイッチングが可能になり、円偏光発光デバイスとして有望であることがわかった。課題(1)で考案・構築した異方性混在下における円偏光発光解析法・CPL 分光計を用いて、超分子会合状態における真の CPL スペクトル計測に初めて取り組む。これにより、分子会合状態における CPL 非対称性および光学物性評価・キラルスイッチング機構を明らかにし、円偏光強度の増強を検討する。条件検討により、高輝度が達成できない場合は、Langmuir-Blodgett 膜形成法⁶による分子配向制御を行い、方向選択的に蛍光を発する指向性の高い単分子薄膜を作成、擬似的に発光強度を上げる方法で改善を図る。

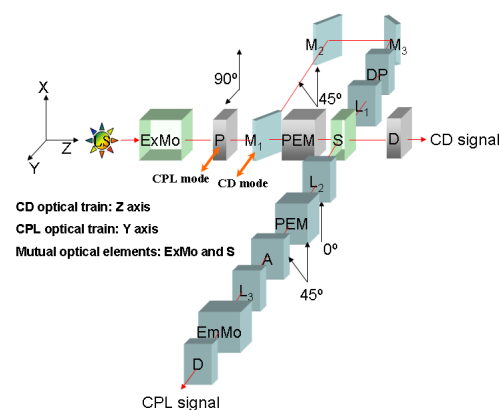


図 1 CD & CPL 分光計の第二案ブロックダイアグラム：LS: 光源, ExMo: CD モノクロメータ兼用 CPL 励起モノクロメータ, P: 偏光子, PEM: 光弾性偏光変調素子 (光学軸: 45°, 0°), M: ミラー, DP: ディポラライザー, L: レンズ, S: 試料(回転ステージ), A: アナライザー (光学軸:45°), EmMo: 発光側モノクロメータ, D: 検出器：Z 軸 (CD optical train), Y 軸 (CPL optical train)

4. 研究成果

初年度計画では、CPL シグナル解析には電子遷移基底状態と励起状態の光学異方性測定が不可欠であるため、CD&CPL 同時測定可能な光学系を構築することを目的とした。分光計の性能評価に有効な手段である Stokes-Mueller matrix 解析より、サンプル(S)の後方にマウントされているレンズ(L₂)と PEM の性的残留複屈折と光学軸、およびアナライザー、ミラー、レンズ、PEM、アナライザー、検出器、各々光学素子を厳選し、分光計を構築した。本開発装置は、10⁻³OD 以下の光学素子を導入し、各々光学素子の高精度な光学軸調整を行い、光学素子の、非理想性をできるだけ回避し、カップリング効果由来のアーティファクトシグナルの最小化を図った。開発機はこれまで困難とされてきた光学的異方性存在下での CPL 測定を可能にし、基底および励起状態のキラリティを同一光学系で測定可能な円二色性兼用円偏光蛍光(CD&CPL)分光計の構築に成功した。

円偏光蛍光材料の問題点として、高価な光学活性高純度原料、高輝度と高円偏光度の両立が難しいことがあげられる。本課題では光学不活性なフルオロファからなるキラルな自己会合凝集体による高特性の円偏光材料の創製を行った。分子自体はアキラルであるが、ある条件下で自己会合凝集体を形成し、その超分子構造がキラリティを有するポルフィリン色素をモデル化合物とし、貴金属ナノ粒子との複合体形成を行い、局在プラズモン共鳴(LSPR)の電場増強効果から trade-off 改善を目指した。最終年度では、開発機を用い、LSPR 電場増強効果により蛍光物質の蛍光強度の低下を生じずにキラル光学特性の増強に成功した。(Chem. Commun., 2014) LSPR-CPL 挙動の応答性に関する報告例は無く、これは複雑な分子設計の必要が無く NPs と相互作用するための表面修飾剤を導入するのみのシンプルな方法からも独創性と新規性を併せ持つ予想以上の成果が得られた。今後、ナノ粒子の構造の精密なコントロールにより、さらに大きな増強的相互作用を示す系を探索していく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件)

. N. Taniguchi, K. Nakabayashi, T. Harada, et al.(以下 3 名): Circularly polarized luminescence of chiral binaphthyl with achiral terthiophene fluorophores, *Chem. Lett.*, 査読有, <http://dx.doi.org/10.1246/cl.150011>.

. T. Amako, K. Nakabayashi, N. Suzuki, S. Guo, N. A. A. Rahim, T. Harada, M. Fujiki and Y. Imai: Pyrene magic: chiroptical enciphering and deciphering 1,3-dioxolane bearing two wirepullings to drive

two remote pyrenes, *Chem. Commun.*, 査読有, 2015, DOI: 10.1039/C5CC01465D.

. M. Kenji, Y. D. I. Siregar, H. Kawamura, R. Kawakami, S. Ito, Y. Inoue, T. Hirota, T. Harada, et. al. (以下 10 名): Extraction of Resveratrol from Melinjo (/Gnetum gnemon L.) Seeds Using Mixtures of Liquid Carbon Dioxide and Ethanol, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, 査読有, 22, 69-77, 2015. [http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol22\(1\)/22_69.pdf](http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol22(1)/22_69.pdf).

. T. Harada, N. Kajiyama, K. Ishizaka, R. Toyofuku, K. Izumi, K. Umemura, et al.(以下 3 名): Plasmon-Resonance-Enhanced CPL for Self-Assembly Meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin-Surfactant Complex interacted with Ag nanoparticles, *Chem. Commun.*, 査読有, 50, 11173-11176, 2014. DOI: 10.1039/C4CC04477K.

. T. Harada, K. Umemura et al. (以下 3 名): Spectroscopic Characterization of Supramolecular Chiral Porphyrin Homoassociates at the Air-water Interface, *Appl. Spectrosc.*, 査読有, DOI: <http://dx.doi.org/10.1366/13-07432>, 2014.

. M. Kenji, R. Kawakami, H. Yokota, T. Harada, et. al. (以下 8 名): Extraction of Luteolin and Apigenin from Leaves of *Perilla frutescens* (L.) Britt. with Liquid Carbon Dioxide, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, 査読有, 21, 55-63, 2014. <http://dx.doi.org/10.15261/serdj.21.55>

. M. Hirayama, Y. Kobayashi, Y. Tanaka, T. Sato, T. Harada, et al., (以下 4 名): Chiral optical properties of phenyloxazoline derivatives that appear only in the solid state, *Eur. J. Org. Chem.* 査読有, 719-724, 2014. DOI: 10.1002/ejoc.201301379

. T. Amako, T. Harada, N. Suzuki, K. Mishima, M. Fujiki and Y. Imai: Solid-state circularly polarised luminescence and circular dichroism of viscous binaphthyl compounds, *RSC Adv.*, 査読有, 2013, 3, 23508, DOI: 10.1039/C3RA43451F.

. T. Harada, et al. (以下 6 名): A new method for separating configurational and constitutional chiralities by using diffuse reflectance circular dichroism, *Appl. Spectrosc.*, 査読有, 67: 1210-1213, 2013, <http://www.opticsinfobase.org/as/abstract.cfm?uri=as-67-10-1210>.

. H. Oyama, K. Nakano, T. Harada, et al. (以下 4 名): Facile Synthetic Route to Highly Luminescent Sila[7]helicene, *Org. Lett.* 査読有, 15: 2104, 2013.

. Y. Kobayashi, T. Sato, Y. Tanaka, T. Harada, Y. Imai et al. (以下 2 名): Control of variable composition structures by fluorine substituent in supramolecular organic fluorophore composed of 2-naphthalenecarboxylic acid, *CrystEngComm*,

査読有, 15: 4624, 2013. DOI: 10.1039/C2CE26795K.

〔学会発表〕(計 13 件)

・ M. Watanabe, E. Castiglioni, T. Harada, T. Nehira, “Chirality Measurement Systems for Excited State Molecule”, Chirality 2015, June 28-July 1 2015, Boston (USA).

・ 原田拓典, 梶山直樹、梅村和夫、豊福玲於奈、和泉勝樹、三島健司、今井喜胤、谷口直哉, “局在表面プラズモン共鳴による円偏光蛍光増強発光メカニズム解明”, 日本化学会年会 2015, March 26-29 2015, 日大船橋 (千葉県船橋市)

・ N. Kajiyama, K. Ishizaka, K. Umemura, Y. Imai, N. Taniguchi, K. Mishima, T. Harada, “Plasmon-Resonance-Enhanced CD and CPL for Self-Assembly Meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin Composite interacted with Ag nanoparticles, June 6-7 2014, 仙台国際センタ(宮城県仙台市)

・ T. Harada, M. Takamoto, N. Kajiyama, H. Hayakawa, M. Watanabe, K. Mishima, “Dual-purpose circular dichroism and circularly polarized luminescence spectrophotometer: Development and applications, June 6-7 2014, 仙台国際センタ(宮城県仙台市)

・ 原田拓典, 横田春生、川上亮、三島健司、黒田玲子、栗原舞、森山広思, “自己会合シアニン色素のキラル光学特性評価”, 2013 モレキュラーキラリティ, May 10-11 2013, 京都大学(京都府左京区)

・ 尼子智之、赤木冬駒、木元貴也、鈴木望、原田拓典、三島健司、藤木道也、今井喜胤, “粘稠軸不斉ピナフチル化合物の外部環境による非古典的光学特性制御”, 2013 モレキュラーキラリティ, May 10-11 2013, 京都大学(京都府左京区)

・ 原田拓典、横田春生、川上亮、三島健司、高橋浩三、黒田玲子, “Stokes-Mueller matrix approach による次世代型円二色性分光計の開発”, 光学シンポジウム 2013, June 27-28 2013, 東京大学 (東京都目黒区)

・ 北山陽子、尼子智之、原田拓典、三島健司、黒田玲子、藤木道也、今井喜胤, “光学活性ナフタレン化合物の各種マトリックス中におけるキラルな光学特性”, 2013 基礎有機討論会, Sep. 7, 2013, 学習院大学 (東京都豊島区)

・ 中林和樹、尼子智之、原田拓典、三島健司、藤木道也、今井喜胤, “ジエチルエーテル鎖を有する軸不斉ピナフチル化合物の各種マトリックス中におけるキラル光学特性”, 2013 基礎有機討論会, Sep. 7, 2013, 学習院大学 (東京都豊島区)

・ 尼子智之、原田拓典、鈴木望、三島健司、藤木道也、今井喜胤, “粘稠軸不斉ピ

ナフチル化合物の固体状態における円偏光発光特性”, 2013 有機典型元素化学討論会, Dec. 5-7, 2013, 近畿大学 (大阪府東大阪市)

・ 三島健司、原田拓典, “超臨界二酸化炭素の圧力誘起法を用いた高分子マイクロコーティング”, 化学工学会第 79 年会, March 18-20, 2014, 岐阜大学 (岐阜県岐阜市)

・ 高本真、原田拓典、田島暢夫、森山広思、三島健司, “1,8-Dihydroxyanthraquinone 結晶のキラル光学スペクトル: 理論と実験による検討”, 日本化学会年会 2014, March 25 2014, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

・ 谷口直哉、原田拓典、藤木道也、今井喜胤, “円偏光発光特性を有するアリールエチニルベンゼン系光学活性超分子有機発行体の創製”, 日本化学会年会 2014, March 25 2014, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

〔図書〕(計 1 件)

T. Harada, H. Moriyama: Encyclopedia of Polymer Science and Technology :SOLID-STATE CIRCULAR DICHROISM SPECTROSCOPY” John Wiley & Sons, Inc., DOI: 10.1002/0471440264.pst587, 2013.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 円二色性及び円偏光蛍光を同一の光学系で測定する方法および装置

発明者: 原田 拓典

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2013-240734

出願年月日: 2013 11 25

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原田 拓典 (HARADA Takunori)

大分大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 80581339