

令和元年6月13日現在

機関番号：12102

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2018

課題番号：15KK0182

研究課題名（和文）発光性および強誘電ポリマーナノ粒子による新しいフォトニック結晶の構築（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Construction of novel photonic crystals from fluorescent and ferroelectric polymer particles(Fostering Joint International Research)

研究代表者

山本 洋平 (Yamamoto, Yohei)

筑波大学・数理工学系・教授

研究者番号：40589834

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,100,000円

渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：共役ポリマーや発光性有機分子の自己組織化によるマイクロ光共振器の作製を行い、構造体内部の光閉じ込みによるWhispering Gallery Mode (WGM)発光やレーザー発振を実現した。これらのマイクロ構造体を用いた、球体間光伝搬とエネルギー変換、近赤外WGM発光、光誘起モード分裂、有機マイクロロッドからの多色発光に加え、ポーラス有機結晶による蛍光センシング、強誘電共役ポリマー、グラフェン-ペプチド-白金ナノ粒子複合体による光触媒材料の構築などに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロ光共振器は、光集積回路における微小光源として重要な光部品である。特に、構造的にフレキシブルな有機・高分子材料を用いて作成したマイクロ光共振器は、微小な形状変化やサイズの変化による共振ピークのシフトなどを利用した化学センシングツールとしての応用が期待できる。本研究で作成した有機光共振器に関する知見は、フレキシブル光集積回路の実現や有機光エレクトロニクス研究や応用において有用な役割を果たすと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this project, we developed fabrication of micro-optical resonators by self-assembly of π -conjugated polymers and fluorescent organic molecules. We achieved whispering gallery mode (WGM) photoluminescence and WGM lasing from the obtained microstructures. Furthermore, intersphere light energy transfer and energy conversion, near infrared WGM luminescence, optically induced mode splitting, and polychromatic photoluminescence, in addition to fluorescence sensing from porous organic crystals, ferroelectric conjugated polymers, photocatalysts from graphene-peptide-platinum nanoparticles hybrids.

研究分野：有機光材料

キーワード：マイクロ共振器 共役ポリマー 自己組織化 発光 レーザー 光触媒

1. 研究開始当初の背景

ナノ～マイクロメートルスケールのポリマービーズの集積化によるコロイド結晶の形成は、新しい光機能発現の観点で注目されている。特に可視～紫外光の波長領域に近いサイズのコロイドを集積化すると、3次元フォトニック結晶の実現が期待できる。これまでに、非共役ポリマーであるポリスチレン (PS) やポリメチルメタクリレート (PMMA) を用いて、サイズが制御されたポリマービーズによるコロイド結晶形成とフォトニック特性発現に関する報告がなされている。例えば、PS ビーズの集積化によるフォトニックバンドギャップ形成、非線形光学効果、レーザー発振などである。一方で、PS、PMMA 以外のポリマーからなるフォトニック結晶の報告は限られている。特に、申請者が現在進めている、 π 共役ポリマーによる3次元コロイド結晶構築およびフォトニック特性発現に関する報告はほとんどなく、強誘電ポリマーに至っては皆無である。

2. 研究の目的

π 共役ポリマーの自己組織化に関する包括的な研究の中で、 π 共役ポリマーが溶液中で自動的にマイクロ球体を形成することを見出し、球体形成のための主鎖構造および集合化条件に関する知見を得た。さらに、このようにして作製した球体そのものを光共振器として利用できないかと着想し、ドイツの研究者との国際共同研究で、マイクロ球体1粒子からの顕微蛍光分光 (μ -PL) 計測を行い、発光が球体内部に閉じ込められ共鳴・増強する現象 (WGM 発光) を発見した。 π 共役ポリマーから形成するマイクロ球体による WGM 発光の発現は前例がない。本研究では、作製した π 共役ポリマー球体を用い、単一の球体内部での光閉じ込めに加え、複数の球体間における光伝搬や波長変換、光閉じ込め・増強に関する研究を行うことを目的とする。また、強誘電高分子や非共役高分子球体に対し、金属/半導体ナノ粒子や蛍光色素を添加することで、2次高調波や円偏光発光の球体内部への閉じ込めと増強など、これまでにないポリマー球体光学メタマテリアルを創成する。

3. 研究の方法

Duisburg-Essen 大学では、マイクロマニピュレーション技術を用いて、球体の連結や周期配列を実現し、それらの光機能発現と光学メタマテリアルの構築に関する研究を行う。また、レーザーアブレーション法により金属および半導体ナノ粒子を合成し、高分子球体へ添加することで、特異な発光特性を有する高分子球体の作製を行う。また、Heidelberg 大学では、先方の研究室で開発した共役高分子の自己組織化に関する研究や、蛍光色素を添加したマイクロ球体の形成に関する研究を進め、新たな共鳴発光材料の形成を進める。さらに、作製した分子集合体の導電特性や発光特性の評価を進め、新規高機能有機半導体に関する研究を行う。

4. 研究成果

(1) 「効率的で長距離の光エネルギー移動が可能な共役ポリマーブレンドマイクロ球体」

互いにエネルギー供与性、受容性の関係にある高発光性 π 共役高分子を用い、溶液中での自己組織化により、マイクロ球体を作製した。また、これらの高分子を混合して同時自己組織化を行うことにより、相分離することなく非常に高い双溶性で混合したポリマーブレンド球体の形成に成功した (図1)。球体1粒子の顕微蛍光計測から、発光が球体内部に閉じ込められ、自己干渉により増強するウィスパーリングギャラリモード (WGM) 発光が、作製したいずれの球体からも観測された。興味深いことに、ブレンド球体の方が、各ポリマー単体からなる球体よりも蛍光量子収率 (ϕ_{PL}) が高く、エネルギーアクセプターポリマーの混合比が20%のときに最大値 $\phi_{PL} = 0.22$ を示した。また、球体間においても WGM を介した効率的な光伝搬が起こることを、同種および異種ポリマー球体間において観測し、光伝搬の際に、波長変換が起こることを見出した。一般に、放射型エネルギー移動はロスが大きいですが、WGM を介することで球体間での効率的な光伝搬と光エネルギー変換を実現した。マイクロ球体による光閉じ込め効果を利用した、新しい超広域光捕集の構築が期待できる。

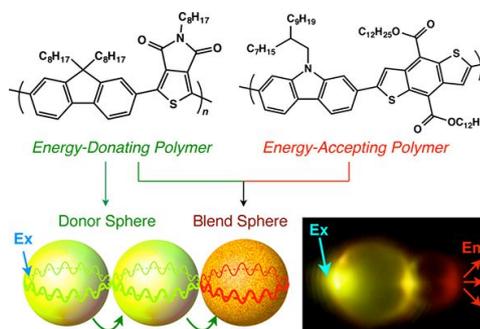


図1. 共役ポリマーブレンド球体における、球体内および球体間における高効率光エネルギー移動の模式図 (ACS Nano 2016, 10, 5543.)

(2) 「発光色を変調可能な共鳴発光とキャビティーを介した多段階エネルギー移動」

蛍光色素 BODIPY が凝集状態の違いにより異なる発光色を示すことを利用し、ポリスチレン (PS) マイクロ球体共振器への BODIPY のみの添加で、緑・黄・橙・赤など発光色の異なる WGM 共鳴発光を観測した。このマルチカラー発光球体は、液液界面における PS の析出により作製され、溶媒条件を適切に調整することにより、BODIPY 添加量を制御した粒径 3-10 μm 程度の形状の整った球体を形成した。また、マイクロマニピュレーションにより異なる発光色の球体

を連結し、その一端をレーザー励起することで、発光が球体間を WGM を介して伝搬し、多段階発光波長変換を実現した。

(3) 「共役ポリマー球体からの WGM レーザー発振」

有機光エレクトロニクスにおける課題の一つに、電荷注入発光によるレーザー発振の実現が挙げられる。これまで様々な共振器素子構造が候補として試されてきたが、有機物素子が電荷注入によってレーザー発振が実現された例はない。共振器構造としてマイクロ球体からなる WGM 共振器が挙げられる。WGM 共振器は光の閉じ込め効率が高いため、光の損失が少なく、レーザー発振の低閾値化が期待される。しかしながら、共役ポリマーのみから形成するマイクロ球体によるレーザー発振はまだ報告されていない。

今回、ミニエマルジョン法を用いて光耐久性の高いポリフルオレン (F8) という共役ポリマーからなるマイクロ球体を作製した。その球体 1 粒子に対し、フェムト秒パルスレーザーを照射し、発光スペクトルを計測した結果、 $1.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の低閾値での青色レーザー発振が観測された。レーザー強度の半減値は 43000 パルスと高い耐久性を示した。また、緑色、赤色に発光する共役ポリマー球体もレーザー発振が確認された (図 2)。

さらなる特性向上を求めた結果、銀基板上に固定化した F8 球体は閾値が 1/4 に下がるという結果を得た。FDTD シミュレーションから、銀基板による反射と基板への光の漏れの少なさによるミラー効果であることが明らかになった。さらに、酸化チタンでコートされた球体はレーザー強度の半減値が 43000 回から 120000 回まで向上し、ダメージ閾値も $23 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ から $58 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ まで向上した。色素分散系も含めた既存のレーザー材料の中で最も耐久性の高いものの中の 1 つである。

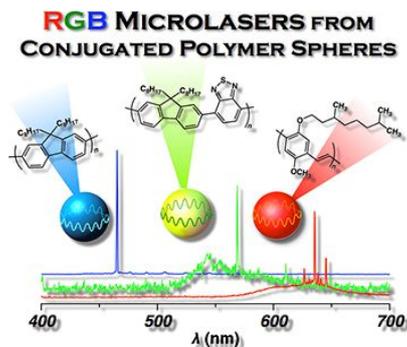


図 2. 様々な発光を示す共役ポリマー球体からのレーザー発振の模式図 (Adv. Opt. Mater. 2017)。

(4) ペプチド架橋剤による酸化グラフェン上への白金ナノ粒子の高分散固定化と光触媒効果の増強

金属ナノ粒子 (MNP) は、特異な電子状態に起因して、バルクとは異なる触媒機能を発現することが知られている。その中でも、白金ナノ粒子 (PtNP) は、燃料電池やポリマー合成の触媒として機能することから、実用材料としての期待が高く、応用を見据えた研究が活発に進められている。触媒としての MNP の性能を引き出すためには、MNP を高い分散状態を保持した状態で担体へ担持する必要がある。近年、大きな表面積と高い導電性を併せもつ、2次元ナノシート構造体であるグラフェンや還元酸化グラフェン (RGO) 表面への MNP の担持も検討されている。しかしながら、これらに担持した際に、MNP の凝集や 2次元シートそのものの凝集、また、担持した MNP の脱離により、触媒特性が期待していた程に向上しないという問題に直面している。従って、2次元シートの表面に高分散状態で確実に MNP を固定化する手法や技術が求められている。

本研究では、ペプチドを PtNP と酸化グラフェン (GO) を連結する架橋剤として使い、PtNP を高分散状態で 2次元シートに固定化することにより、高い光触媒効果が発現することを見出した (図 3)。ペプチドは生体内において電子伝達やプロトン輸送に関して重要な役割を担う生体分子である。また、生体機能を発現する上で、ペプチドの高次構造が重要な役割を果たす。従って、ペプチドのシーケンス (1次構造) と集合構造 (2次・3次構造) を適切に制御することで、機能発現の位置と効率を制御することが可能となる。今回用いたペプチドは、金属配位能をもつシステイン残基 (C) および GO と静電的に相互作用するリシン残基 (K) を有し、PtNP と GO を効率的に架橋する。さらに、ペプチド N 末端に付与した Fluorenyl methoxy carbonyl (Fmoc) 基が βシート形成を促進し、PtNP を高効率・高分散に GO 表面に固定化できる。この GO/peptide/PtNP 複合体を用いて、ローダミン B (RhB) の光退色実験を行った結果、GO や PtNP 単体、およびペプチドを用いずに作製した GO/PtNP 混合体と比較して明らかな光退色効果の増大を確認した。さらに、このペプチドリンカーを用い、最適化した条件での疑似太陽光下での水分解による水素発生を確認した。本結果は、ボトムアッププロセスによる階層的な構造形成による効率的な光触媒材料の開発に指針を与えると期待できる。

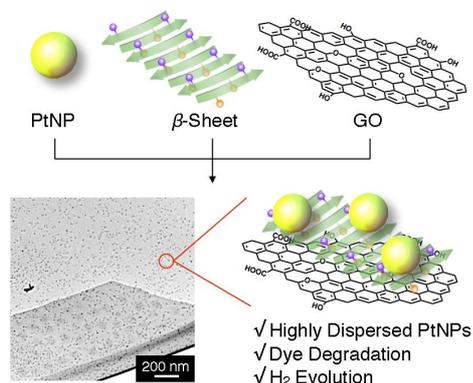


図 3. 白金ナノ粒子-ペプチド-酸化グラフェン複合体による光触媒材料の形成 (ACS Appl. Mater. Interfaces 2017)。

(5) 「 π 共役 dendrimer の自己組織化によるポーラス結晶形成と蛍光センシング」

蛍光プローブは、神経ガスや重金属イオン、蛋白質、遺伝物質など、さまざまな分子の識別に用いられる。蛍光センシングの方法は、蛍光消光、蛍光発現 (turn-on)、蛍光強度変化、励起エネルギー移動型など、いくつかのタイプに分けられる。とりわけ、turn-on 型で、なおかつ固体状態で使用可能な蛍光センサーは実用的に重要である。さらに、発光色変化を伴う蛍光センシングは、複数の検体を識別可能であることから、そのような特性をもつ材料の探索が活発に進められている。特に、表面積が大きくてナノメートルサイズのチャンネルを有する多孔性材料は、ガスや蒸気のセンシングに適していると考えられる。

本研究では、 π 共役 dendrimer とよばれる巨大分子から、多孔質の結晶性ファイバーを作成した (図4)。Dendrimer のコア部位は電子受容性のトリアジン、シェル部位は電子供与性のカルバゾール dendron からなる。この dendrimer は、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 特性を示すことから、塗布型有機 EL 素子のホール輸送層 / 発光層としての応用が検討されている分子である。Dendrimer の溶液中における自己組織化挙動を詳細に調査した結果、蒸気拡散法により dendrimer はファイバー状の構造体を形成することを明らかにした。一方、蒸気拡散の際の初濃度を 1/10 にまで下げて同様の方法で自己組織化を行うと、アモルファスな球体が形成した。ファイバーの単結晶および粉末 X 線回折測定から、このファイバーは長軸方向に 1 次元のナノサイズのチャンネルを有することが明らかになった。窒素ガス吸着測定より、このファイバーは 650 m²/g 以上もの BET 表面積を示した。そこで、この多孔性ファイバーを様々な溶媒蒸気に晒して蛍光観察を行った結果、ほとんどの溶媒蒸気に対して蛍光強度の顕著な増大 (turn-on) が観測され、さらに溶媒の種類により蛍光色が大きく変化することが明らかになった。

この分子は TADF 特性をもつことから、大気中では 3 重項酸素により蛍光の大部分が消光してしまうが、溶媒分子が細孔内部に吸着し、酸素を追い出すことで蛍光が turn-on する。また、この発光は電荷移動 (CT) 発光であり、励起状態のエネルギーは極性分子の吸着により大きく安定化するため、溶媒の極性に伴う大きな蛍光色変化が起こる。さらに、このナノ細孔には、気体や溶媒蒸気だけでなく、昇華した有機分子も導入可能であり、例えば電子受容性分子である TCNQ を昇華して導入することで、蛍光が完全に消光する。

電子供与性-受容性 dendrimer を用いることで、揮発性ガスや有機分子を高感度に識別可能な多孔性結晶は、新しい分子識別材料としての応用が期待できる。また、爆発性のニトロ化合物や有毒な揮発性分子などの識別においても、この多孔性 dendrimer 結晶は大きな威力を発揮することが期待できる。

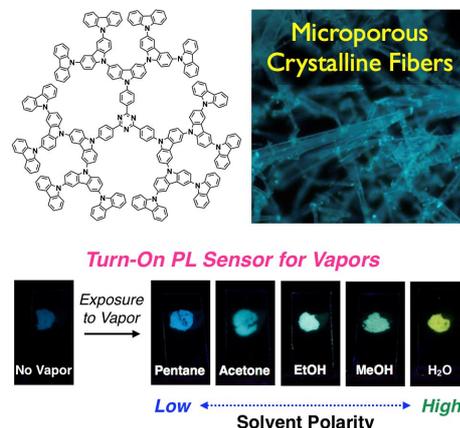


図4. π 共役 dendrimer の分子構造、自己組織化ポーラスファイバーの蛍光顕微鏡写真、および各溶媒蒸気に晒したときの蛍光色変化 (Chem. Commun. 2018) .

(6) 「 π 共役有機分子マイクロ結晶共振器からのレーザー発振」

Förster 共鳴エネルギー移動 (FRET) を介してエネルギーアクセプターに光エネルギーを捕集し、効率的に反転分布状態を形成して誘導放出を導く FRET レーザーが提唱されている。この方法でのレーザーが実現すると、低い光ポンピング閾値でのレーズングが期待でき、また、発光波長の異なるエネルギーアクセプターを用いることにより、レーザー発振波長の変調や 2 波長でのレーズングが可能である。これまでに、FRET を介したレーズングとして、ランダムレーズングと光流体色素レーザーの報告がなされている。ランダムレーザーでは、エネルギー供与体 / 受容体のコアシェル構造により効率的にコロイド表面に光エネルギーを集中させ、コロイド表面のラフネスにより増強された散乱による位相不整合なフィードバックによるレーザー発振を実現している。また、光流体色素レーザーでは、シリカなどからなるマイクロチューブ中にドナーおよびアクセプター分子 (混合物、もしくはエネルギー供与体と受容体を Förster 半径内に配置した DNA) を流し、FRET を介したアクセプターからの発光をリング共振器内に閉じ込め、WGM レーズングを実現している。これらはいずれもナノ秒レーザー励起により実現している。一方、マイクロ結晶によるファブリペロー共振器や

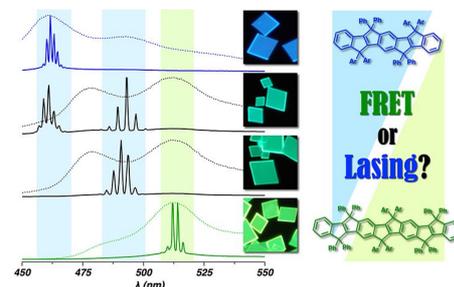


図5. 炭素架橋フェニレンビピレン COPV2 および COPV3 からなるマイクロ結晶からのレーザー発振スペクトル (Nano Lett. 2018) .

ウィスパリングギャラリモード (WGM) 共振器によるレーザーにおいては、FRET レーザーの報告はない。

本研究では、エネルギードナー/アクセプター共結晶による WGM 型マイクロ共振器を用い、FRET レーザーの可能性について検討した (図 5)。我々は当初、エネルギー移動によるレーザー発振を期待していた。実際に、弱励起下では、FRET が高効率で起こり、エネルギーアクセプターからの発光が観測される。しかしながら、強励起下では FRET が起こる前にエネルギードナーからの誘導放出が起こり、エネルギー移動を介さないレーザー発振であった。速度定数はレーザー発振の方が FRET より 20 倍以上も早い。これらの結果は、FRET laser 実現のためには、エネルギー移動速度が数ピコ秒以下の極めて速い材料系が必要であることを示唆する。

5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

[雑誌論文](計 11 件)

A. Asaithambi, D. Okada, G. Prinz, H. Sato, A. Saeki, T. Nakamura, T. Nabeshima, Y. Yamamoto, A. Lorke, Polychromatic Photoluminescence of Polymorph Boron Dipyrromethene Crystals and Heterostructures, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 5061–5066. (Selected as Cover Picture) DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09202 査読有

D. Okada, S. Azzini, H. Nishioka, A. Ichimura, H. Tsuji, E. Nakamura, F. Sasaki, C. Genet, T. W. Ebbesen, Y. Yamamoto,* π -Electronic Cocrystal Microcavities with Selective Vibronic-Mode Light Amplification: Toward Förster Resonance Energy Transfer Lasing, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 4396–4402. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01442 査読有

S. Kushida, E. Smarsly, I. Wacker, R. R. Schröder, O. Oki, Y. Yamamoto, C. Melzer, U. H. F. Bunz, Dipole Switchable Poly(*para*-phenyleneethynylene): Ferroelectric Conjugated Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 17019–17022. DOI: 10.1002/anie.201808827 査読有

S. Nakajima, K. Albrecht, S. Kushida, E. Nishibori, T. Kitao, T. Uemura, K. Yamamoto, U. H. F. Bunz, Y. Yamamoto,* A fluorescent microporous crystalline dendrimer discriminates vapour molecules, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2534–2537. DOI: 10.1039/C7CC09342J 査読有

O. Oki, S. Kushida, A. Mikosch, K. Hatanaka, Y. Takeda, S. Minakata, J. Kuwabara, T. Kanbara, T. Dao, S. Ishii, T. Nagao, A. Kühne, F. Deschler, R. Friend, Y. Yamamoto,* FRET-mediated near infrared whispering gallery modes: studies on the relevance of intracavity energy transfer with Q-factor, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 270–274. DOI: 10.1039/C7QM00498B 査読有

S. Kushida, D. Okada, F. Sasaki, Z.-H. Lin, J.-S. Huang, Y. Yamamoto,* Low-Threshold Whispering Gallery Mode Lasing from Self-Assembled Microspheres of Single-Sort Conjugated Polymers, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700123. (Selected as Inside Front Cover) DOI: 10.1002/adom.201700123 査読有

T. Mizutaru, G. Marzun, S. Kohsawski, S. Barcikowski, D. Hong, H. Kotani, T. Kojima, T. Kondo, J. Nakamura, Y. Yamamoto,* Peptide Cross-linkers: Immobilization of Platinum Nanoparticles Highly Dispersed on Graphene Oxide Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Activities, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 9996–10002. DOI: 10.1021/acsami.6b16765 査読有

D. Okada, T. Nakamura, D. Braam, T. D. Dao, S. Ishii, T. Nagao, A. Lorke, T. Nabeshima, Y. Yamamoto,* Color-Tunable Resonant Photoluminescence and Cavity-Mediated Multistep Energy Transfer Cascade, *ACS Nano* **2016**, *10*, 7058–7063. DOI: 10.1021/acsnano.6b03188 査読有

Y. Aikyo, S. Kushida, D. Braam, J. Kuwabara, T. Kondo, T. Kanbara, J. Nakamura, A. Lorke, Y. Yamamoto,* Enwrapping Conjugated Polymer Microspheres with Graphene Oxide Nanosheets, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1024–1026. DOI: 10.1246/cl.160504 査読有

S. Kushida, D. Braam, T. D. Dao, H. Saito, K. Shibasaki, S. Ishii, T. Nagao, A. Saeki, J. Kuwabara, T. Kanbara, M. Kijima, A. Lorke, Y. Yamamoto,* Conjugated Polymer Blend Microspheres for Efficient, Long-Range Light Energy Transfer, *ACS Nano* **2016**, *10*, 5543–5549. DOI: 10.1021/acsnano.6b02100 査読有

D. Braam, S. Kushida, R. Niemöller, G. M. Prinz, H. Saito, T. Kanbara, J. Kuwabara, Y. Yamamoto, A. Lorke, Optically induced mode splitting in self-assembled, high quality-factor conjugated polymer microcavities, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19635/1–6. DOI: 10.1038/srep19635 査読有

[学会発表](計 7 2 件)

[図書](計 1 件)

山本洋平、共役ポリマーからなる自己組織化マイクロ球体共振器とレーザー発振、**レーザー研究** **2018**, *46*, 25–29. (レーザー学会)

[産業財産権]

○出願状況(計 2 件)

名称：有機マイクロ共振器、有機マイクロ共振器アレイ、偽造防止システム、スイッチング素子、有機マイクロ共振器の製造方法、有機マイクロ共振器アレイの製造方法

発明者：山本洋平、岡田大地
権利者：筑波大学
種類：特願
番号：2019-021022 号
出願年：2019 年
国内外の別： 国内

名称：有機マイクロディスクアレイおよびその製造方法
発明者：山本洋平、北山雄介、岡田大地、三成剛生
権利者：筑波大学、物質・材料研究機構
種類：特願
番号：2018-016723 号
出願年：2018 年
国内外の別： 国内

○取得状況（計 3 件）
名称：無機ナノ材料用分散剤
発明者：山本洋平、水垂司
権利者：筑波大学
種類：特許
番号：6482828 号
取得年：2019 年
国内外の別： 国内

名称：高分子球体アレイおよびその製造方法
発明者：山本洋平、童亮
権利者：筑波大学
種類：特許
番号：6420092 号
取得年：2018 年
国内外の別： 国内

名称：ウィスパリング・ギャレリー・モード発振発現用球状ポリマー粒子及び光学素子
発明者：山本洋平、田畑顕一、アクセルロルケ、ダニエルブラーム
権利者：筑波大学
種類：特許
番号：6344756 号
取得年：2018 年
国内外の別： 国内

〔その他〕
ホームページ等
http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~yamamoto_lab/Homepage_Japanese/toppu.html

6 . 研究組織

研究協力者
〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕
研究協力者氏名：アクセル ロルケ
ローマ字氏名：Axel Lorke
所属研究機関名：University of Duisburg-Essen
部局名：物理学科
職名：教授

〔その他の研究協力者〕
研究協力者氏名：ウーヴェ ブンツ、ステファン バルシコウスキー、ジャーシン ファン、
トーマス エブソン
ローマ字氏名：Uwe Bunz, Stephan Barcikowski, Jer-Shing Huang, Thomas Ebbesen

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。