

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H02052

研究課題名(和文) 固体発光を示す高柔軟性有機結晶の創生と自在な発光ウェーブガイドの構築

研究課題名(英文) Fabrication of Fluorescent flexible organic crystals and their waveguide

研究代表者

林 正太郎 (Hayashi, Shotaro)

高知工科大学・環境理工学群・講師

研究者番号：00532954

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：様々な共役系分子からなるエラスティック分子結晶の開発を行った。また、その柔軟性や発光機能を調査し、ウェーブガイド研究へ展開した。高い平面性を実現するために、チオフェン骨格とフルオロアレーンの組み合わせから構成される共役系分子を開発し、その結晶化によって弾性変形する発光性単結晶を得た。一方、このウェーブガイド特性を調べるために、レーザー照射位置とは別に、任意の点に対して蛍光スペクトル測定を行える空間分解蛍光スペクトルを作成した。真っ直ぐまたは曲がった分子結晶に対し、その距離(照射位置-結晶端)とPL強度をプロットすることで減衰係数(ウェーブガイド性能)を算出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ここでは発光性エラスティック結晶の実現とそれを利用したメカノクロミズムと光導波路を実現した。これは、結晶工学的に分子から選択的に弾性機能を示す結晶を狙って得る「非共有結合合成」に基づいており、結晶材料の設計という点で意義深い。また、メカノクロミズムと光導波路に向けた空間分解蛍光スペクトルの開発とそれを多用した分析によって、エラスティック結晶が変形に感度よくスペクトル変化を起こすことがあるという事実を発見できた。更に、光導波路においては低い減衰係数を示したことから、これまでとは異なる高効率な光伝送ツールとしての可能性が見出せた。

研究成果の概要(英文)：We have developed elastic molecular crystals consisting of various π -conjugated molecules. In addition, we investigated its flexibility and light-emitting function and expanded it to waveguide research. In order to achieve high flatness, we developed a π -conjugated molecule composed of a combination of a thiophene skeleton and fluoroarene, and obtained a luminescent single crystal that elastically deforms by its crystallization. On the other hand, in order to investigate this waveguide characteristic, a spatially resolved fluorescence spectrum capable of measuring the fluorescence spectrum at an arbitrary point was created separately from the laser irradiation position. The attenuation coefficient (waveguide performance) was calculated by plotting the distance (irradiation position-crystal edge) and PL intensity of a straight or bent molecular crystal.

研究分野：結晶工学、高分子化学

キーワード：分子結晶 エラスティック結晶 導波路 発光

1. 研究開始当初の背景

分子結晶は典型的な脆性材料であることで知られる。これは、分子結晶中に密に詰まった集合構造が、熱力学的に安定であり、外部応力負荷に対して構造変化に必要なポテンシャルエネルギーが高いことに起因する。材料の柔軟性を議論する上で、エンタルピーとエントロピーに基づくポテンシャルエネルギーの議論は欠かせない。例えば弾性変形の場合、原子・分子の僅かな配置変換によって構造が変化するエンタルピー弾性は、機械的応力負荷によってエネルギーを貯蔵し、構造緩和によって形状が元に戻ろうとする過程を誘導する。結晶化度の高い高分子材料や金属などでみられる柔軟性パラメーターである。一方で、ゴムなどの高柔軟性材料で見られる弾性変形は、応力付加によるマクロ構造のエントロピー減少によって、エントロピー増大に基づき構造(形状)が元に戻ろうとすることに起因する。分子結晶において柔軟性を与えるためには、応力負荷による構造変化に対するポテンシャルエネルギーを十分に下げる必要がある。

最近、分子結晶の機械変形に関する研究が知られるようになった(図1)。変形様式の一つとして、結晶に対する応力負荷によって、塑性変形する柔らかい分子結晶が知られる(塑性分子結晶)。例えば、ヘキサクロロベンゼン結晶は、ハロゲン間相互作用によって変形応力に対し結晶構造を保とうとすることで、負荷に対する破断・粉砕を防いでいる。一方、弾性変形する分子結晶は、負荷に対して分子パッキングの僅かな変化(エンタルピー弾性)に伴い、結晶の熱力学的安定性に変化が生じる(弾性分子結晶)。これにより、変形時は準安定と言える状態を取るため、安定な構造に戻るため、変形した状態を解消し、元の形状に戻る。また、機械的な力で変形する結晶には強弾性や超弾性といった類のものも知られ、その変形は明確な単結晶-単結晶相転移に由来するものである。それぞれが、機械変形に関与する機構が異なるため、一概に同じカテゴリ材料として扱うことは困難であるが、分子結晶の脆性概念を覆す機械変形可能な分子結晶群(柔軟性分子結晶)が開拓されている。

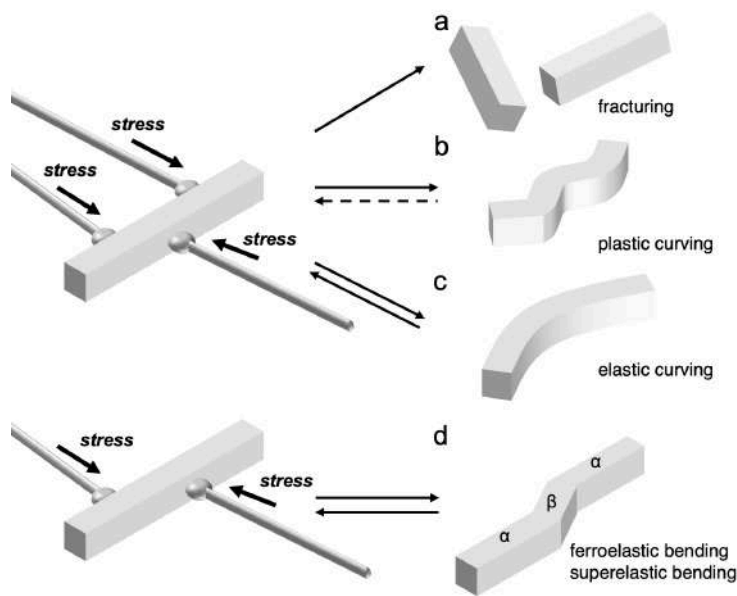


図1. 分子結晶の変形。(a) 脆性。(b) 塑性。(c) 弾性。(d) 強弾性または超弾性。

2. 研究の目的

エラスティック分子結晶の創製

これまでの経験に基づいたエラスティック分子結晶となる分子構造情報(経験則)を基に、結晶中で機械的構造転移を起こす高平面性 π 共役系分子(例えば、ハロゲン化アセン類や各種分子内ヘテロ相互作用を誘起する芳香環カップリング体)を設計した。

空間分解蛍光スペクトルを利用した解析

エンタルピー弾性に基づく分子結晶の変形は、分子間パッキングの変化または結晶構造の変換によって引き起こされる。したがって、弾性変形による分子間パッキングまたは分子・結晶構造の変化は、結晶の物理的特性の定量的変化につながる。 π 共役分子で構成される分子結晶は、分子の有効共役長と電荷密度分布、結晶中の分子間相互作用に応じて独自の光学特性を示す。エラスティック分子結晶の変形は、構造変化により発光を変化させる可能性がある。

湾曲形状へのエラスティック結晶変形は、結晶の外側の伸長と結晶の内側の収縮を引き起こす。つまり、結晶構造の変化は結晶の巨視的な変形と連動する。これは、分子間パッキング構造のわずかな配置変化によるものと考えられる。これらの変化が有機結晶の発光に及ぼす影響

に関する詳細情報の取得および関連メカニズムの考察は重要です。したがって、空間分解分光測定は、エラスティック分子結晶の湾曲によって引き起こされる変化を理解するための重要なツールとなる。これを踏まえて、空間分解蛍光スペクトルによる解析を行なった。

光導波路の実現

ウェーブガイド（光導波路）への利用は、柔軟な分子結晶の用途として、近年研究されている。一般的なウェーブガイド（パッシブおよびアクティブ）の概略図を図2に示す。光がウェーブガイドの片側と接すると、その光がある程度の損失を経てもう一方の端子から出てくる。ウェーブガイドとして広く使用されている材料に、石英、シリコン、ポリマーなどがある。これらの材料の特徴は、目的の形状への加工を可能にする柔軟性です。これらの材料と柔軟な分子結晶の違いは、構成分子の電子系によって引き起こされる比較的高い屈折率であると考えられている。

柔軟な分子結晶に基づくウェーブガイド応用では、アクティブまたはパッシブプロセスに分類できます。パッシブプロセスは、上記の一般的な導波プロセスです（図2a）。発光性の柔軟な分子結晶では、しばしばアクティブウェーブガイドのプロセスが観察されます（図2b）。結晶内の構成分子からの発光は、パッシブプロセスと同じ導波プロセスによって光が伝播されます。これまで、いくつかの分子において、アクティブなウェーブガイドプロセスを示す柔軟な分子結晶が報告されています。これらの結晶の光伝搬効率を示す光損失係数（OLC）は、値が小さいほど効率が高いことを示し、 $0.01\sim 0.5\text{ dB mm}^{-1}$ と報告された。この性質を持つ柔軟な分子結晶の重要な特徴は、OLC値が湾曲状態で大幅に減少しないことである。例えば、塑性変形可能な結晶ウェーブガイドが報告された。高い発光効率を示す分子結晶においては、非常に狭い帯域の発光である増幅自然放出（ASE）が報告されています。ASEを示すこのような結晶には、レーザー媒体の用途が期待されている。さらに、ねじれ変形プロセスによる偏光制御された発光が報告されている。波長分割多重技術も報告されています。このプロセスでは、構成分子による吸収によって光の伝搬方向を変えることにより、異なる波長の光が得られました。この経緯を基に、空間分解蛍光スペクトルを利用したエラスティック分子結晶ウェーブガイドに対する損失係数計測を行なった。

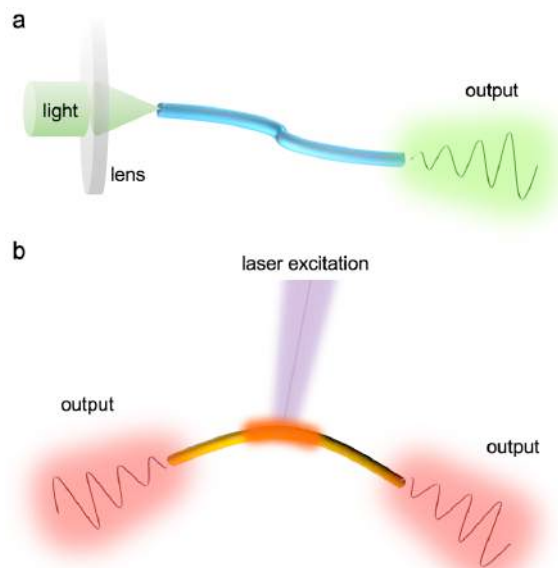


図2. (a) パッシブウェーブガイド。(b) アクティブウェーブガイド。



スキーム 1. エラスティック結晶となる π 共役系分子。

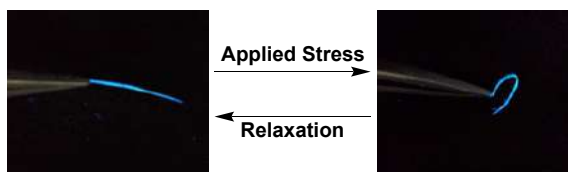


図3. 結晶2の弾性変形。

3. 研究の方法

エラスティック分子結晶の創製

設計した分子の合成—精製、結晶化を行った。ここでは特に、1,4-ビスチエニル-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン **1** and **2**, その π 拡張系分子 **3** and **4**, 9,10-ジプロモアントラセンをスクリーニングの結果、エラスティック結晶の候補として特定した（スキーム 1）。それらの結晶化は数百 μm -数 cm ほどの大型化が見込める溶液中で実施した。

これらの結晶に対し応力負荷をかけると曲がり、開放すると迅速に元の形状へ戻ることから、

それぞれの分子から目的とするエラスティック結晶が創生できたことがわかった (図 3、4)。分子構造の違いによる機械変形への大きな違いは現れなかったが、光物性には特徴的な違いが現れた。得られた結晶に対し、空間分解 μ -蛍光スペクトルを測定することで、結晶形状変形による発光変化と光導波路特性を調べた。

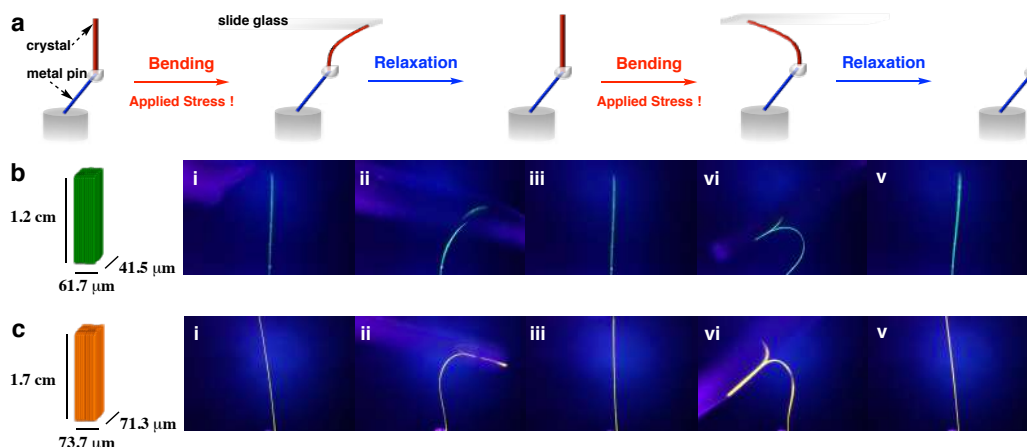


図 4. (a) 結晶の弾性変形イラスト。(b) 結晶 3 の弾性変形。(c) 結晶 4 の弾性変形。

4. 研究成果

空間分解蛍光スペクトルを利用した解析

図 5 に青色発光弾性 1,4-ビスチエニル-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン結晶 (図 5 a) の空間分解 μ -蛍光 (μ -PL) 測定結果を示します。この分子結晶は機械変形によって、分子スライディングによる変化が起こるとシミュレーションされている。結晶内の分子パッキングのわずかな変化と、最も安定した J 会合状態からの分子スライディングにより、変形するものと考えられる (図 5 b)。

弾性分子結晶の外側と内側でそれぞれ伸長と収縮が起こり、変形すると結晶構造が変化すると推定されます (図 5 c)。結晶の直線または湾曲、それぞれの状態で蛍光スペクトル測定を行うと、変形状態で、スペクトルは短波長シフトを示す。しかし、結晶をただ測定するだけでは、結晶全体の变化を検出しているのか、または結晶一部分の変化を検出しているのかを判断することはできない。湾曲形状では、伸びと縮みが同時に起こる複雑な変化であるため、結晶の外側と内側を別々に測定することで、スペクトルの変化につながる位置を特定することができる。結晶の湾曲変形 (幅: 50 μ m、厚さ: 50 μ m) による蛍光スペクトル変化を空間分解 μ -

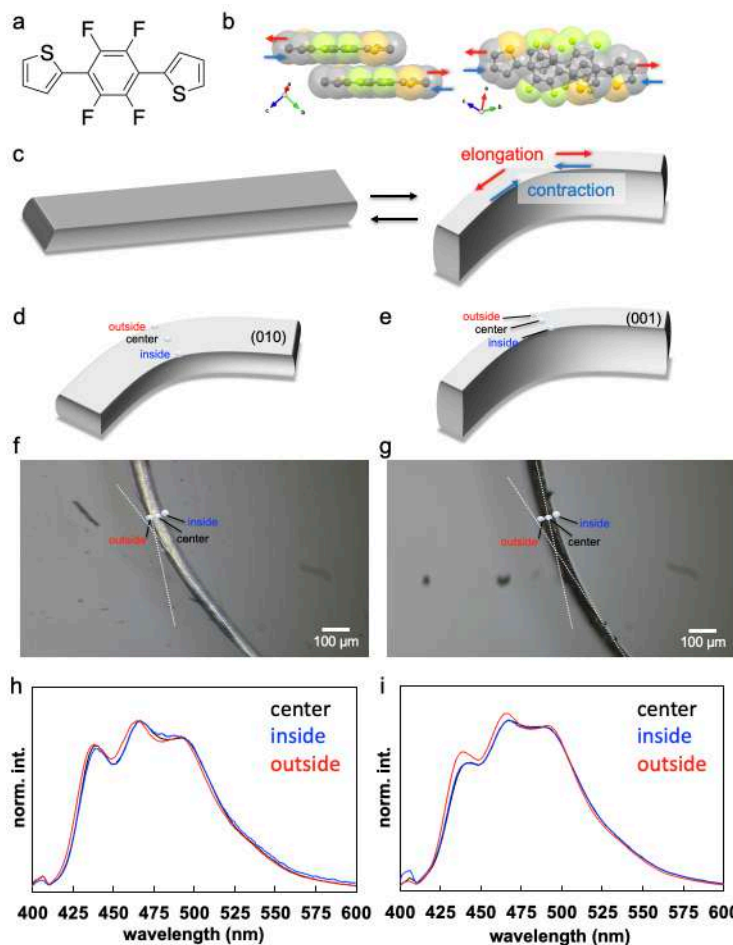


図 5. (a) 1,4-ビスチエニル-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン。(b) 分子間パッキングの動き。(d-i) 各面の空間分解蛍光スペクトル測定の解析イラスト、顕微鏡像、そしてスペクトル。

PL 測定から観測した。基板上的結晶に対し、(010) 面を上に向け、5°の角度 ($\epsilon_n = 1.4\%$) で、結晶の外側 (outside)、中心面 (center)、および内側 (inside) の μ -PL スペクトルを取得した (図 5 d, f, h)。結晶表面の内側と中央の測定から得られたスペクトルには、変化が見られなかった (図 5 h)。この結果は、内面で発生する収縮はセルユニットに反映されるが、波長の明確な変化を引き起こすパッキングの変化は観察されないことを示唆する。しかし、伸びが発生した外側の結晶表面の測定から得られたスペクトルでは、わずかな短波長シフトが観察された。セルユニットの長軸は形状の変化に伴って伸び、パッキングの変化によりスペクトルの特徴が変化したと考えられる。一方、(001) 面を上に向け、5°の角度にし ($\epsilon_n = 1.4\%$)、結晶の外側、中心面、および内面を空間分解 μ -PL 測定しました (図 5 e, g, i)。内側および中央の結晶表面の測定から得られたスペクトルにおいて、バンドのわずかな変化のみが観察された。対照的に、収縮が起こった外側の結晶表面では、441 および 468 nm のピークが約 2 nm 短波長シフトした。441 および 468 nm のピークの強度は、内側および中央の結晶表面よりも外側の結晶表面の方が高いため、セルユニットの長軸は形状変化に伴って伸長し、パッキングの変化によりスペクトル特性が変化したと考えられる。すなわち、湾曲によって引き起こされた収縮の結果としてのパッキングの変化が、結晶の発光スペクトルを変化させることを見出した。

光導波路の実現

ウェーブガイドの評価は空間分解 μ PL スペクトル測定で行うことができる。結晶のレーザー励起させた位置 (Input) から結晶端 (Output) までの距離 ($l_{\text{input-output}}$) と結晶端から得られた発光スペクトルの強度をプロットすることで減衰係数 ϵ が得られ、この値によって効率 (性能) が評価できる。例として、拡張型 π 共役系分子からなる弾性分子結晶のウェーブガイド測定結果を示す。図 6 a に示す結晶は任意の場所をレーザー励起させると結晶の端から赤色発光が観測される。結晶を湾曲させても同様であった (図 6 b)。結晶の端から得られるスペクトルは結晶内での再吸収により、吸収スペクトルと蛍光スペクトルが重なる短波長側のバンドが消失したかのように見られる特徴的な発光バンドとして観測された (図 6 c, d)。この効率は、結晶の端から任意の励起位置の距離 ($l_{\text{input-output}}$) と端から放出される光の強度のプロットにより算出される (図 6 e)。その減衰係数 ϵ は 0.04 dB/mm 程度であった。一般的な発光性分子結晶の減衰係数 ϵ と比較しても、高い効率を有していた。興味深いことに、この減衰係数は結晶を湾曲させた状態でも値にほとんど変化がなかった。したがって、弾性分子結晶を使用することで、高効率かつ形状自由なアクティブウェーブガイドへ展開することができたといえる。

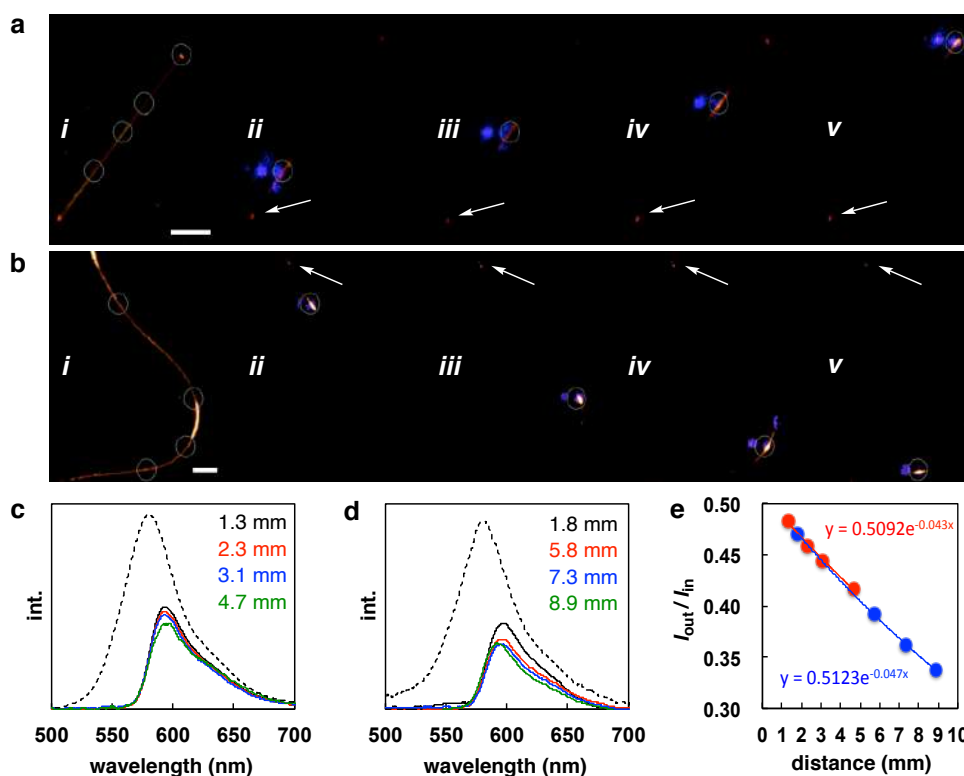


図 6. (a) 直線形状結晶。(b) 湾曲結晶。(c) 直線形状結晶端の蛍光スペクトル。(d) 湾曲結晶端の蛍光スペクトル。点線：レーザー照射位置での発光スペクトル。(e) 照射位置から端までの距離の関数としての相対的な $I_{\text{out}}/I_{\text{in}}$ 値。赤：直線形状結晶。青：湾曲結晶。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shotaro Hayashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Elastic Organic Crystals of π -Conjugated Molecules: New Concept for Materials Chemistry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Symmetry	6. 最初と最後の頁 2022
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/sym12122022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shotaro Hayashi	4. 巻 1
2. 論文標題 Highly Crystalline and Efficient Red-emissive π -Conjugated Polymer Film: Tuning of Macrostructure for Light-emitting Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 632-638
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ma00218f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shotaro Hayashi, Fumitaka Ishiwari, Takanori Fukushima, Motomichi Tashiro, Yutaka Imamura, Michio Katouda	4. 巻 59
2. 論文標題 Anisotropic Poisson's Effect and Deformation-induced Fluorescence Change of Elastic 9,10-Dibromoanthrathene Single Crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 16195-16201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202006474	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toshio Koizumi, Tsuyoshi Kameda, Hironori Saito, Ayumu Sato, Shotaro Hayashi	4. 巻 57
2. 論文標題 Facile Synthesis of ortho-Phenylene-based Conjugated Polymers through Transformation of Cross-conjugated Poly(2,3-diaryl[2]dendralene)s and their Optical Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 827-832
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shotaro Hayashi, Shin-ichi Yamamoto, Koji Nishi, Atsushi Asano, Toshio Koizumi	4. 巻 51
2. 論文標題 Synthesis of Network Polymer Emitters: Tunable Detection of Chemicals by the Geometric Design	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1055-1061
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0216-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi	4. 巻 21
2. 論文標題 Direction-specific Fluorescence of an Engineered Organic Crystal and Its Mechanically Induced Shaping-caused New Face Appearance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5990-5994
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CE01002E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shotaro Hayashi	4. 巻 51
2. 論文標題 Elastic Organic Crystals of π -Conjugated Molecules: Anisotropic Densely Packed Supramolecular 3D Polymers Exhibit Mechanical Flexibility and Shape Tunability	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 813-823
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0201-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toshio Koizumi, Tsuyoshi Kameda, Hironori Saito, Ayumu Sato, Shotaro Hayashi	4. 巻 57
2. 論文標題 Facile Synthesis of ortho-Phenylene-based Conjugated Polymers through Transformation of Cross-conjugated Poly(2,3-diaryl[2]dendralene)s and their Optical Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 827-832
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pola.29333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shotaro Hayashi, Minami Sakamoto, Fumitaka Ishiwari, Takanori Fukushima, Shin-ichi Yamamoto, Toshio Koizumi	4. 巻 75
2. 論文標題 A Versatile Scaffold for Facile Synthesis of Fluorescent Cyano-substituted Stilbenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 1079-1084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2019.01.012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shotaro Hayashi, Toshio Koizumi, Natsumi Kamiya	4. 巻 84
2. 論文標題 2,5-Dimethoxybenzene-1,4-dicarboxaldehyde: An Emissive Organic Crystal and Highly Efficient Fluorescent Waveguide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 247-251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.201800597	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shotaro Hayashi, Shun-ya Yamamoto, Daisuke Takeuchi, Yutaka Ie, Koji Takagi	4. 巻 57
2. 論文標題 Creating Elastic Organic Crystals of Conjugated Molecules with Bending Mechanofluorochromism and Flexible Optical Waveguide	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 17002-17008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201810422	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 林 正太郎
2. 発表標題 エラスティック結晶 ~変形が導くナノ構造 物性変化~
3. 学会等名 繊維学会秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 正太郎
2. 発表標題 エラスティック有機結晶：弾性変形機能と完全結晶繊維の作成
3. 学会等名 高知化学シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 正太郎
2. 発表標題 エラスティック有機結晶の開発とその発光特性および機械特性の解析
3. 学会等名 第69回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 正太郎
2. 発表標題 Elastic Organic Crystals of -Conjugated Molecules ~弾性変形が可能にする機能創出~
3. 学会等名 第126回純正・応用化学シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 正太郎
2. 発表標題 Elastic Organic Crystals of -Conjugated Molecules
3. 学会等名 Japan Conference of Coordination Chemistry Design and construction of photoresponsive inorganic/organic molecular system （招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 正太郎
2. 発表標題 柔軟で稠密な三次元分子集合体の創成とその機能解析
3. 学会等名 高分子研究発表会 神戸 (高分子学会関西支部) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 正太郎
2. 発表標題 柔軟で稠密な 造形システム ~ Elastic Organic Crystals of -Conjugated Molecules ~
3. 学会等名 第2回神奈川地区講演会 (高分子学会関東支部) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 正太郎
2. 発表標題 Elastic Organic Crystals of -Conjugated Molecules
3. 学会等名 24th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 正太郎
2. 発表標題 柔軟で稠密な 造形システム ~ Elastic Organic Crystals of -Conjugated Molecules ~
3. 学会等名 早稲田大学講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 林 正太郎	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 10
3. 書名 次世代のポリマー・高分子開発 ~新しい用途展開と将来展望~	

〔産業財産権〕

〔その他〕

高知県公立大学法人 高知工科大学 環境理工学群 化学専攻 機能性高分子化学 https://s1016forest.wixsite.com/kut-hayashi Functional Polymer Chemistry https://s1016forest.wixsite.com/kut-hayashi

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------