

単一の蛍光色素から4色の発光マイクロ球体をつくる  
～多段階の高効率光エネルギー伝搬を実現～

研究成果のポイント

1. 単一の蛍光色素分子を用いて、緑・黄・橙・赤それぞれの共鳴発光色を示すポリマー球体共振器を作製しました。
2. 作製した球体を連結することで、球体間でのエネルギー移動による多段階波長変換を実現しました。
3. ポリマー球体マイクロ共振器を用いた発光素子や波長変換素子などへの応用が期待できます。

国立大学法人筑波大学数理物質科学研究科 岡田 大地(博士後期課程1年)と数理物質系 山本洋平准教授らは、同 鍋島 達弥教授、中村 貴志助教、ドイツ デュースブルグエッセン大学物理学科 アクセル ロルケ教授、ダニエル・ブラム博士、物質・材料研究機構 長尾 忠昭博士、石井智博士、タンダオ博士らと共同で、単一の蛍光色素分子のみを添加したポリマー球体から多様な発光特性を示す光共振器<sup>注1)</sup>の作製に成功しました。さらに、作製したマイクロ球体共振器を連結することで、長距離の光エネルギー伝搬と多段階波長変換を実現しました。

太陽電池や発光素子などの光電子デバイス<sup>注2)</sup>や人工光合成<sup>注3)</sup>研究において、効率的な光エネルギー移動は素子の特性向上のために重要な役割を果たします。一般に光エネルギー移動は、発光・再吸収過程による放射エネルギー移動と、無輻射過程による共鳴エネルギー移動(FRET)<sup>注4)</sup>の2つに分類されます。しかしながら、放射エネルギー移動は長距離のエネルギー移動が可能ですが効率は非常に低く、一方、FRETは効率は高いものの10nm以内の近距離でしか起こりません。従って、長距離かつ高効率な光エネルギー移動を可能にする手法の開発が求められています。

今回、研究グループは、単一の蛍光色素分子の凝集状態(濃度)に応じて、緑・黄・橙・赤のそれぞれ異なる共鳴発光特性を示すポリマー球体光共振器の作製に成功しました。作製した球体同士を連結することで、光エネルギーがエネルギードナー性<sup>注5)</sup>球体からエネルギーアクセプター性<sup>注6)</sup>球体へと数ミクロンの距離を伝搬し、さらに効率的に波長変換することを見出しました。さらに、緑→黄→橙など、多段階の光エネルギー伝搬が可能であることを示し、球体の組み合わせによる伝搬方向の選択性や変換効率の違いについても明らかにしました。

本研究の成果は、2016年6月27日付「ACS Nano」で公開されました。

\* 本研究は、日本学術振興会科研費補助金 基盤研究A「光機能性ポリマー球体の高次連結による光学メタマテリアルの開発」(研究期間:平成28～32年度)、若手研究A「発光性および強誘電性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」(研究期間:平成25～27年度)、新学術領域研究  $\pi$ 造形科学「 $\pi$ 電子球体の自己形成と新しい光エレクトロニクスの創出」(研究期間:平成27～28年度)、新学術領域研究人工光合成「共役炭素ナノ材料およびペプチド複合体による超広域光捕集系の構築」(研究期間:平成27～28年度)、筑波大学・ドイツ学術交流会パートナーシッププログラム「革新的ナノサイエンスのための日独連携」(研究期間:平成25～27年度)、旭硝子財団研究助成 若手継続 Grant「導電性高分子マイクロ共振器への電荷注入と共鳴電界発光」(研究期間:平成27～29年度)によって実施されました。

## 研究の背景

光共振器は光の閉じ込めと共振による先鋭化や増幅を可能にし、レーザーや光スイッチ、光導波路、センシングなど多くの光デバイスにおいて重要な役割を担います。ポリマー材料からなる光共振器は、溶液プロセスにより簡便かつ低コストで作製可能であり、柔軟な構造特性をもつことから、近年活発に研究開発が進められています。ポリマー光共振器の一つに、蛍光色素分子を添加したポリマー球体光共振器があります。このような系において、通常、共振発光波長は添加する分子の蛍光特性に依存するため、多色の発光特性を示すポリマー光共振器を作製するためには、それぞれの蛍光波長を示す複数の色素分子を準備し、それぞれを添加する必要があります。

また、光エネルギーの捕集・輸送・変換は、人工光合成系や光電変換デバイスなどを高効率化する上で、非常に重要なプロセスになります。一般に、光エネルギー移動の原理は大きく2種類に分けられます。1つは、蛍光分子が放射した光を別の蛍光分子が吸収、再発光することによる放射エネルギー移動、もう1つはエネルギードナー性分子とアクセプター性分子間での無輻射過程による蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)です。放射エネルギー移動は、長距離・広範囲なエネルギー移動を可能としますが効率はかなり低く、一方FRETは、効率は高いもののエネルギー移動距離は10 nm程度の近距離でしか実現できません。したがって、長距離かつ高効率で光エネルギー移動を実現するための方法論が求められています。本研究グループではこれまでに、共役ポリマー<sup>注7)</sup>によるマイクロ共振器を用いることで、長距離・高効率なエネルギー移動システムの実現に向けた研究を行ってきました<sup>[1-3]</sup>。

## 研究内容と成果

ホウ素ジピリン(BODIPY)分子は、凝集状態の違いにより異なる蛍光色を示すことが知られています。今回、本研究グループは、界面析出法によりBODIPY誘導体1をポリスチレン(PS)中に添加することで、複数の発光色を示すポリマー球体の選択的な作製に成功しました(図1a)。その発光色の違いは、添加色素の濃度に応じて球体内の凝集状態が変化することによって引き起こされます。すなわち、単分散状態の色素による蛍光(520 nm)、アモルファスな凝集による蛍光(550nm)、J会合による蛍光(600nm)、微結晶による蛍光の多重反射による発光(700nm)に由来し、それぞれ、緑・黄・橙・赤の蛍光が生じることが明らかになりました(図1b-e)。また、作製したポリマー球体1粒子からの発光スペクトルを測定すると、いずれもスパイク状の共鳴発光スペクトル(WGM発光)<sup>注8)</sup>が観測されました(図2)。濃度の上昇に伴い、WGM発光の波長範囲も大きく変化しました。

それぞれの発光色を示すマイクロ球体共振器を複数個連結し、球体間における光の伝搬と波長変換特性について検討しました。その結果、同色の球体間では伝搬はほとんど起きないものの、緑→黄、緑→橙、緑→赤の発光色変化を伴う光の伝搬は高効率で起こることを明らかにしました(図3)。これは、球体に閉じ込められた発光が、接点を介して隣接球体へエネルギー移動することで、効率的な光伝搬と波長変換が起こっているためと考えられます。実際、FRETの効率を決める2つのパラメーターの積  $A \cdot \phi_L$  ( $A$ :エネルギードナーの発光スペクトルとエネルギーアクセプターの吸収スペクトルの重なり面積、 $\phi_L$ :エネルギーアクセプターの蛍光量子収率<sup>注9)</sup>)を算出して各球体の組み合わせによるエネルギー移動効率を算出した結果(図3c、緑のプロット)、実測値の傾向とよい一致を示しました(図3c、灰色)。したがって、球体内部に光を閉じ込めることにより、共振器を介した長距離のFRETが実現していると考えられます。さらに、緑→黄→橙など3つ以上の球体を連結した系においても、隣接球体間で段階的にエネルギー移動が起こり、それぞれの球体からそれぞれのWGM発光スペクトルが観測されました(図4)。

## 今後の展開

単一の色素分子を用いて複数の発光色を示すポリマー球体光共振器を作成するプロセスや技術、また、エネルギードナーおよびアクセプターとなるポリマー共振器を連結することによる長距離・多段階な光エネルギー変換特性は、発光変調レーザーや光集積回路、光導波路などへの応用に向けた要素技術になることが期待できます。

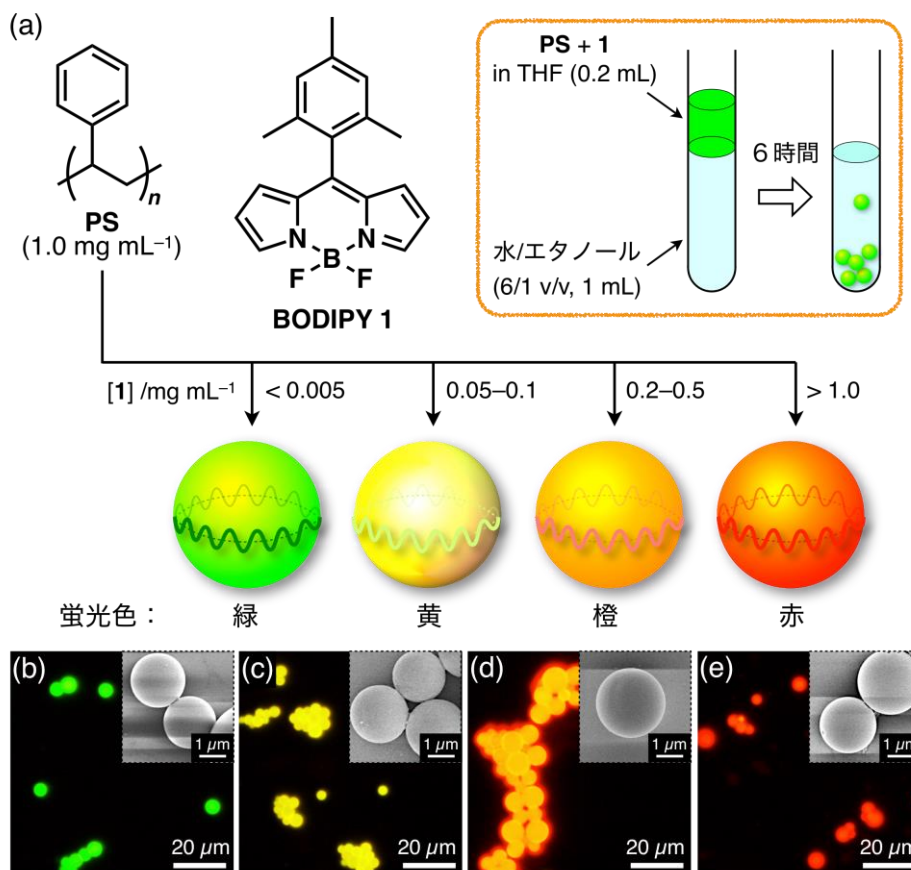


図 1.(a)本研究で用いた BODIPY 誘導体 1 とポリスチレンの分子構造と界面析出法の模式図。(b-e)それぞれの濃度条件において析出した球体の蛍光顕微鏡写真と走査型電子顕微鏡写真(挿入写真)

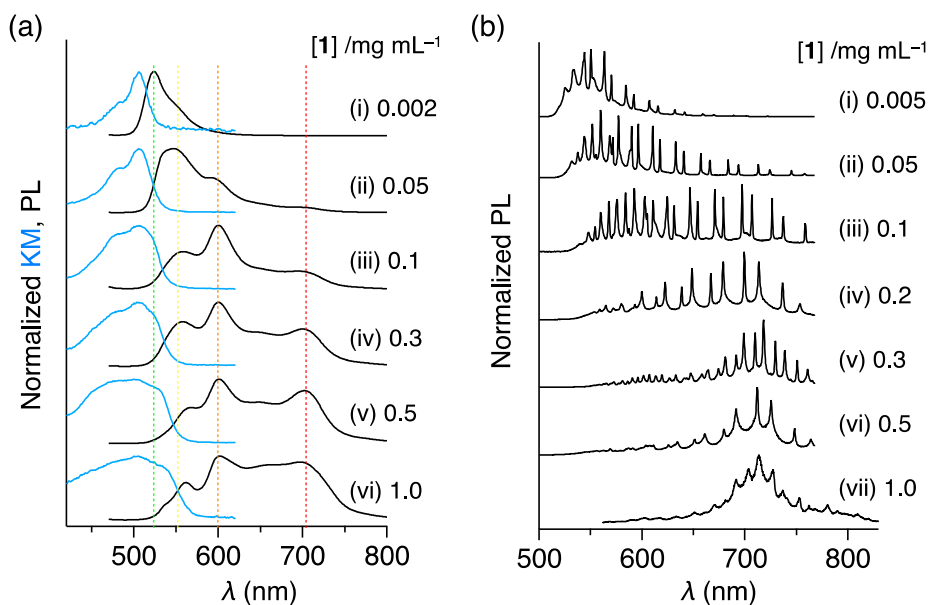


図 2.(a) 1 の各濃度条件で析出した球体からなる薄膜の吸収(青線)・発光(黒線)スペクトル。(b) 1 の各濃度条件で析出した球体1粒子からの発光スペクトル。

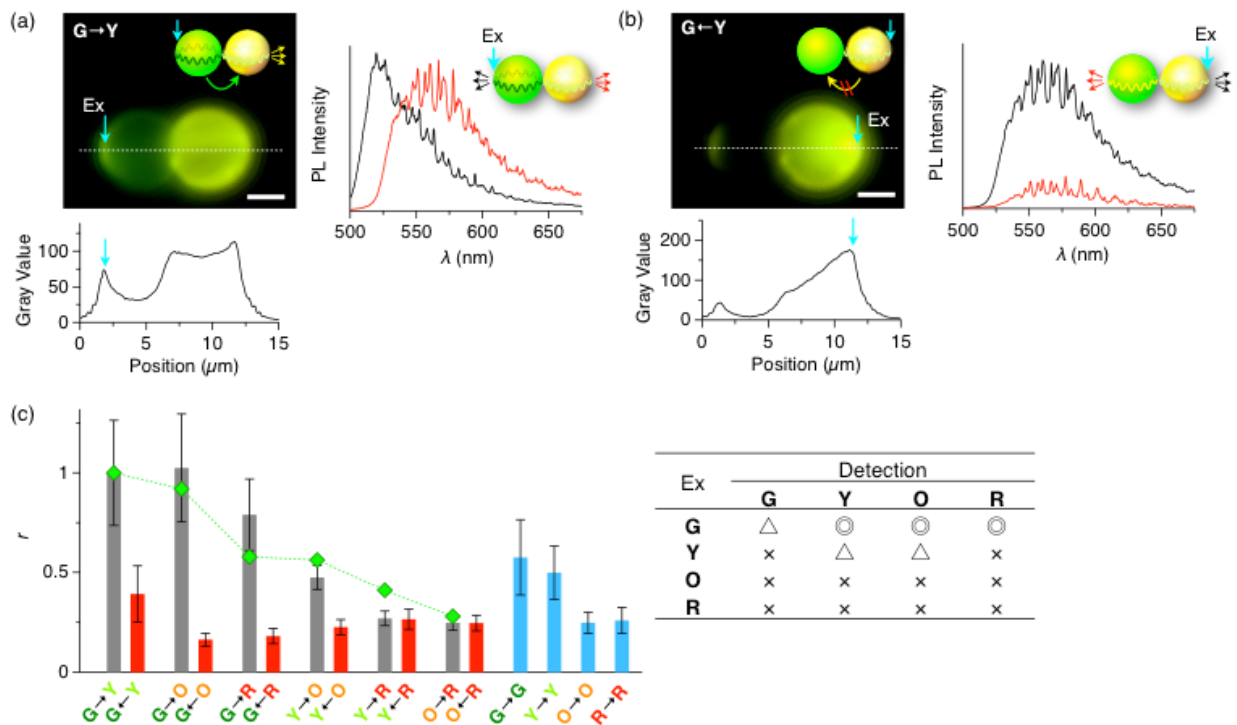


図 3. (a, b) 緑(G)および黄(Y)の蛍光を示す球体を連結し、それぞれの球体の青矢印の部分で励起した際の蛍光顕微鏡画像。下図は蛍光画像から測定した蛍光強度プロファイル。青矢印は励起場所の強度を示す。右図は青矢印部分を励起した際の発光スペクトル。黒は励起した位置の発光スペクトル、赤は伝搬先のからの発光スペクトルを示す。(c) 蛍光画像の輝度プロファイルから算出されたそれぞれの接触させた球体の組み合わせにおける伝搬効率。G, Y, O および R はそれぞれ緑、黄、橙および赤の蛍光を示す球体。緑のプロットは、 $A \cdot \phi_{PL}$  の相対値。表は、励起球体と検出球体の組み合わせにおける光伝搬効率の相対比較。

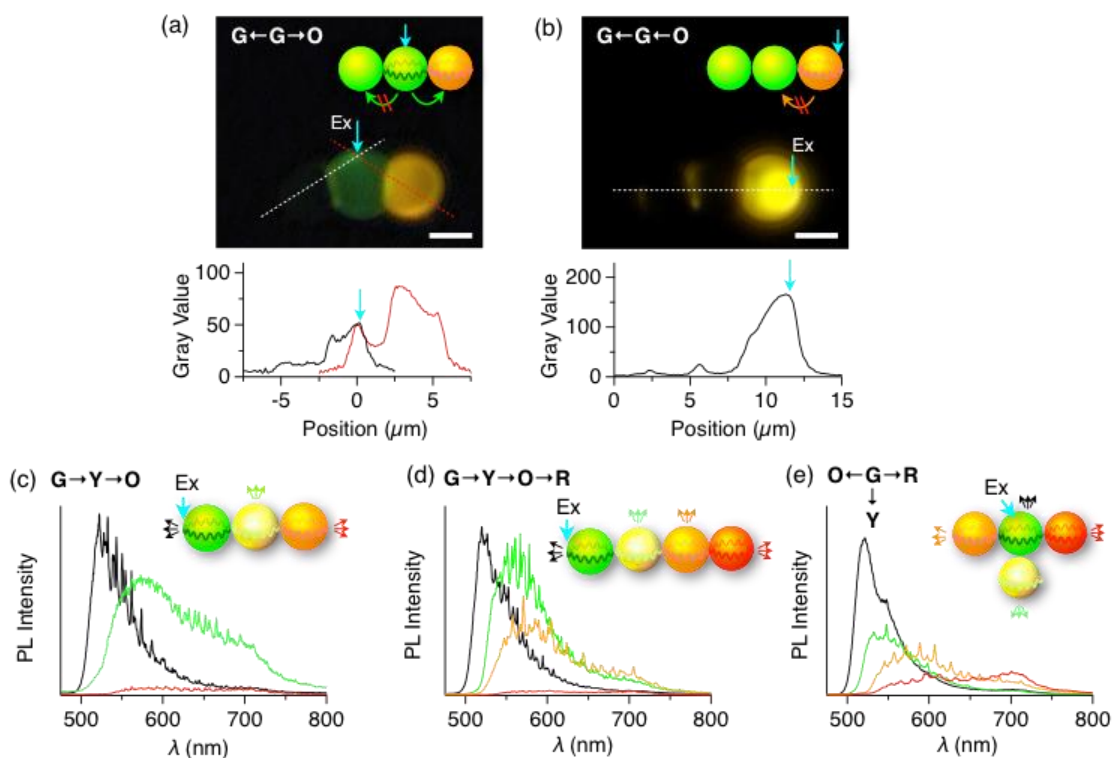


図 4. (a, b) G←G→O と三つの連結球体における蛍光伝搬画像。下図は蛍光画像から算出した蛍光強度プロフ



イル。黒は蛍光画像中の白点線部分、赤は蛍光画像中の赤点線部分の輝度プロファイルを示す。(c,d,e)G-Y-O、G-Y-O-R と段階的に複数の球体を接触し、G の端を励起した際のそれぞれの球体からの発光スペクトル。スペクトル中の線の色は、挿入球体模式図における矢印の色に対応。

#### 用語解説

注1) 光共振器

光を閉じ込め、共鳴させることで、位相の整った特定の波長の光を放出することを可能とする器。

注2) 光電子デバイス

光→電子、もしくは電子→光へと変換する素子。太陽電池や電界発光素子など。

注3) 人工光合成

人工的な系で光を利用して物質変換を実現する研究。

注4) 共鳴エネルギー移動(FRET)

光や電荷注入などにより生成した励起子が、無放射過程によりエネルギードナー分子からエネルギーアクセプター分子へ移動する現象。FRET はドナーの発光スペクトルとアクセプターの吸収スペクトルのオーバーラップが大きいほど効率よく起こる。

注5) エネルギードナー

エネルギー(励起子)を供与する側の分子。

注6) エネルギーアクセプター

エネルギー(励起子)を受容する側の分子。

注7) 共役ポリマー

$\pi$  電子が共役した高分子の総称。導電特性や発光特性、光吸収特性、クロミズムなど、様々な光・電子機能を有する。本学名誉教授の白川英樹博士が、アセチレンの重合とドーピングにより高い導電性を示す高分子(導電性高分子)の合成に成功したことにより、2000 年ノーベル化学賞を受賞した。今日の有機エレクトロニクス研究における主材料の一つ。

注8) Whispering Gallery Mode 発光(WGM 発光)

「ささやきの回廊」発光とも呼ばれる。媒体と外部との屈折率差により光が全反射して共振器内部に閉じ込められた結果、特定の波長の光が共鳴して生じる発光。WGM 共振器として、マイクロ球体やマイクロディスクがよく用いられる。

注9) 蛍光量子収率

物質が吸収したフォトン数に対する、放射したフォトン数の割合。

#### 参考文献

- [1] T. Adachi *et al.*, "Spherical Assemblies from  $\pi$ -Conjugated Alternating Copolymers: Toward Optoelectronic Colloidal Crystals" *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 870–876.
- [2] K. Tabata *et al.*, "Self-Assembled Conjugated Polymer Spheres as Fluorescent Microresonators" *Sci. Rep.* 2014, 4, 5902/1–5.
- [3] S. Kushida *et al.*, "Conjugated Polymer Blend Microspheres for Efficient, Long-Range Light Energy Transfer" *ACS Nano* 2016, 10, 5543–5548.

### 掲載論文

【題名】Color-Tunable Resonant Photoluminescence and Cavity-Mediated Multistep Energy Transfer Cascade  
(変調可能な共鳴発光と共振器を介した多段階エネルギーカスケード)

【著者名】Daichi Okada, Takashi Nakamura, Daniel Braam, Thang Duy Dao, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao, Axel Lorke, Tatsuya Nabeshima, Yohei Yamamoto

【掲載誌】*ACS Nano* (DOI:10.1021/acsnano.6b03188)

### 問合わせ先

山本 洋平(やまもと ようへい)  
筑波大学 数理物質系 准教授