

## 博士論文要約

専攻名 物性・分子工学専攻  
学籍番号 201630119  
学生氏名 岡田 大地  
学位名 博士(工学)  
指導教員 山本 洋平 印

博士論文題目 発光性有機マイクロ共振器からなる新しい光機能デバイスの開発

### 論文目次

- 第1章 緒言
- 第2章 有機共結晶を用いた FRET レーザー実現に向けた速度論的評価と異なる振動準位からのレーザー発振
- 第3章 ホウ素錯体分子の凝集状態制御による発光色の変調と共振器間長距離エネルギー移動
- 第4章 蛍光性光異性化分子を用いた光スイッチ可能な共振器開発とそのアレイ化
- 第5章 ホウ素錯体分子から得られるマイクロ結晶の特異な発光特性と光学ヘテロ構造の形成
- 第6章 結言

### 第1章 緒言

光を波長と同等のサイズの微小な構造体内部に導入すると、全反射や反射によりその空間に光を強く閉じ込めることが可能となる。閉じ込められた光は構造体内を伝搬する過程において、互いに干渉し、光の共振や誘導放出による光の増幅を実現する。このような材料を微小光共振器と呼ぶ。物質が放つ光は一般的に自然放出と呼ばれ、指向性のない幅広いスペクトルの光を放つが、微小共振器を用いればその光の直進性・指向性を高め、干渉による鋭い共振ピークのみを取り出すことが可能となる。これらの光共振は主に、端面間反射による Fabry-Perot(F-P)共振、全反射を介した周回による Whispering Gallery Mode(WGM)共振によって実現される。このような微小共振器は、微小レーザー光源から、光導波路、光回路、高感度センサー、光バーコードなど様々な分野にて応用が実現されている。微小共振器は、これまで無機材料を用いたものが主流であった。しかしながら、精巧な微細加工が必要であること、加工に高温プロセスが必要など、作成における難点が存在した。そのような中で近年、有機材料からなる光共振器が、簡便な作成プロセスにて作成できること、また有機分子が優れた光吸収・発光特性を持つことから注目を集めている。さらに、多様な分子構造を利用した共振器への化学修飾により様々な光・電子機能を付与することが可能となり、無機材料にはない新しい光機能素子の構築が期待できる。有機分子は、特有の会合状態や集合状態など分子間の相互作用を制御することにより、1種類の分子においても様々な発光特性を導き出すことが可能である点も興味深い。有機材料からなる微小共振器は、

分子本来が持つ物性および分子集合状態により引き出される物性、それらと共振器物性とが相互に関わった微小な光デバイスを作成することが可能となる。

本論文では、有機材料かならなる自己組織化を軸とし、優れた単一マイクロ共振器の開発から共振器を用いたマクロスケールデバイスの開発まで、共振器を用いた新しい光素子開発に向け研究を行なった。本研究では、まず有機分子の集合状態を制御することによるマイクロ構造体の形成を行った。得られた構造体1粒子の光物性の評価を行うことで、その1粒子が示す発光特性・光共振特性について検討を行った。さらに、それら共振器同士を組み合わせさせた光伝搬特性や、共振器のアレイ化など新しい光機能素子の構築を試みた。

第2章では、エネルギー受容性/供与性の関係にある分子同士が構築する有機混晶を用いた、エネルギー移動を介したレーザー発振素子実現に向けた研究を行った。第3章では、ポリマー球体中におけるBODIPY分子の会合状態の変化が与える発光および共振特性の評価を行った。また、それらの球体を互いに接触させた際のエネルギー伝搬についての検討を行った。第4章では、光異性化分子から作成される球状構造体が示す光共振発光のスイッチング特性についての評価を行った。また、基板上での自己集合化を制御することにより球状共振器のアレイ化を試みた。第5章においては、ホウ素化合物であるBODIPY分子から構築された特異な発光特性を示すマイクロ結晶の作成と評価を行った。

## 第2章 有機共結晶を用いた FRET レーザー実現に向けた速度論的評価と異なる振動準位からのレーザー発振の実現

蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)を介した光共振器はドナー分子からアクセプター分子への効率的なエネルギー移動により、低閾値、高効率な微小レーザー素子を構築することが期待できる。これまで、ドナー・アクセプター分子をDNA連結させた分子の流体レーザーや、コア/シェル粒子を用いたランダムレーザーなどにおいてFRETレーザーは実現されてきている。しかしながら、分子集合体から成るマイクロ共振器からのFRETレーザーは報告されていない。そこで第3章においては、共振器中における分子間のエネルギー移動を用いた高効率なレーザー発振材料を構築するための研究を行った。

本研究で用いた分子を図1に示す。本研究ではエネルギー移動の関係性を持つ異なるユニット数の炭素架橋フェニレンビニレン分子COPV2(宿主:エネルギー供与体)とCOPV3(ゲスト:エネルギー受容体)を用いた。基板上にそれぞれの分子のDMF溶液をキャストした後、ゆっくり乾燥させることで

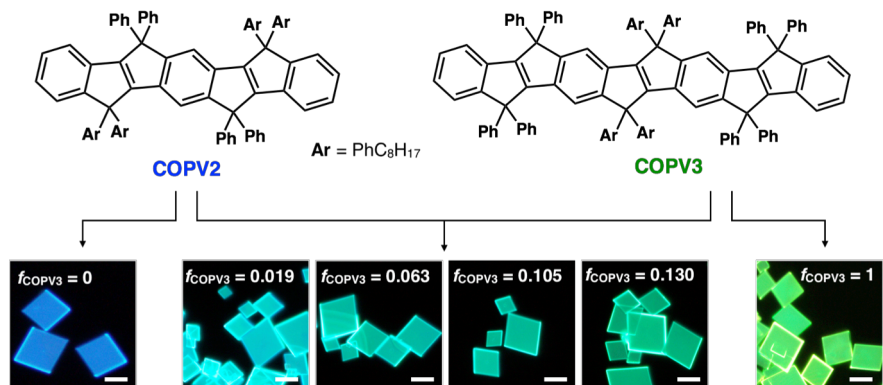


図1, 本研究で用いた炭素架橋フェニレンビニレンの分子構造および、異なる宿主添加量( $f_{\text{COPV3}}=0, 0.019, 0.063, 0.105, 0.130, 1$ )にて得られたマイクロ結晶の蛍光顕微鏡写真

ホスト・ゲストそれぞれ菱形の形状のマイクロ結晶が形成することが明らかになった (図 1)。またこれらの分子の混合溶液より同様の方法で基板上での結晶化を行うと、ゲスト分子がホスト結晶中に分散した混晶が形成した。蛍光顕微鏡観察より、ゲスト分子の添加量が増加するにつれて発光色がホスト分子の青色から、ゲスト分子の緑色発光へと徐々に発光色が変化していく様子が観察され、マイクロ結晶内で励起エネルギー

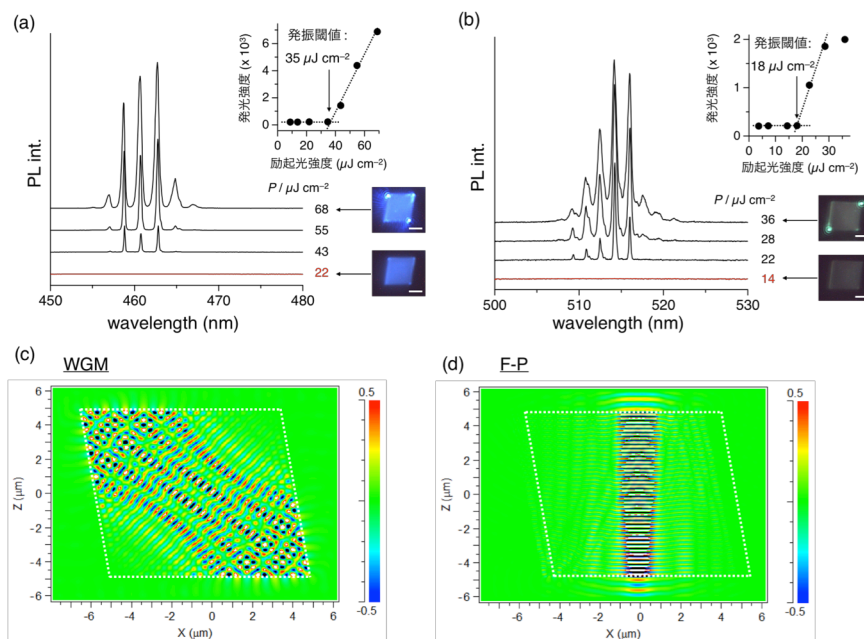


図 2, (a, b) ホスト分子 (a)、ゲスト分子 (b) から得られたマイクロ結晶が示す発光スペクトルの励起強度依存性および励起強度 vs. 発光強度プロット (挿入図)。 (c, d) 2D-FDTD シミュレーションによる WGM (c) および F-P (d) の導波モード

移動が起きていることが明らかとなった (図 1)。蛍光量子収率測定より、混晶はホスト分子・ゲスト分子それぞれのみから構築された結晶より高い発光効率を示した。結晶内部にゲスト分子が高分散化していることでエネルギー移動後のゲスト分子の濃度消光が抑制されているためと考えられる。

フェムト秒レーザー励起による顕微蛍光分光法により、マイクロ結晶の蛍光測定を行った。まず、ホスト、ゲスト分子それぞれからなる結晶の評価を行った。それぞれの結晶は、励起光強度の増加に伴い、0-1 振動準位に値する 460 nm、510 nm 付近に明確な発光スペクトルの先鋭化および周期的な共振ピークを示した (図 2a,b)。また、励起光強度に伴い発光強度が非線形的に上昇し、マイクロ結晶がレーザー発振を示すことを明らかにした (図 2a,b 挿入図)。ホスト分子、ゲスト分子それぞれの結晶からのレーザー発振閾値は  $35 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $17 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  程度の比較的低い値であった。またレーザー発振の結晶のサイズ依存性の評価を行うと、結晶サイズの増大に伴い、共振スペクトルの数が増加観測された。本構造体自身が発光体であると共に共振器として機能していることが明らかとなった。これらの結晶内部において、どのような光路で共振が生じるかについて、FDTD 計算よりシミュレーションを行った。その結果、菱形の結晶端面間の反射で生じる F・P 共振および結晶内での全反射における WGM 共振の二つのモードが考えられることが明らかになった (図 2c,d)。WGM に由来する共振ピークの Q 値が一番高いことから、本レーザー発振は WGM に由来するものであると考えられる。続いて、ホスト・ゲスト混晶の顕微 PL 測定を行った。いずれの濃度でゲスト分子を混合した混晶もレーザー発振特性を示した (図 3)。しかしながら、これらの混晶は、レーザー発振前においては蛍光共鳴エネルギー移動におけるゲスト分子側の発光が観測されるものの、レーザー発振後においてはドナー側からのみの発振が観測された。このことより、レーザー発振における速度定数の方が、エネルギー移動の速度定数より大きいことが予測

された。

これらのことを、短パルスレーザーを用いた時間分解測定にてそれらの速度定数について評価を行った。その結果、エネルギー移動速度定数は、 $1.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 、レーザー発振の速度定数は、 $4.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  程であり、レーザー発振速度の方が、20 倍ほど速いことが明らかになった。エネルギー移動を介したレーザー発振は実現できないものの、結晶中に存在するゲスト分子の吸収がホスト分子結晶のレーザー発振の利得領域に影響を与えることで 0-1、0-2 の 2 準位での発振や、0-2 振動準位のみでの発振と、添加するゲスト分子の量において発振波長を変調可能であることを見出した (図 3)。ゲスト分子の添加濃度により発振波長変調を可能とする素子の開発を実現した。

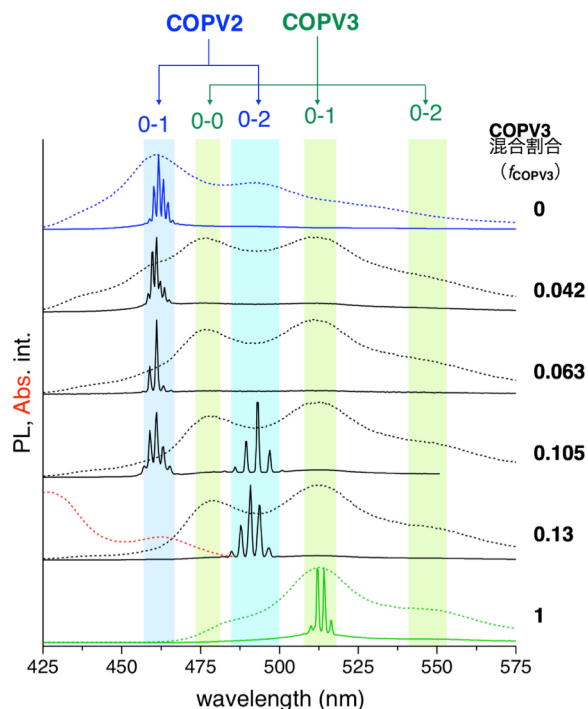


図 3, ホスト・ゲスト結晶から得られるレーザー発振前(点線)、発振後(実線)の発光スペクトル

### 第 3 章 ホウ素錯体分子の凝集状態制御による発光色の変調と共振器間長距離エネルギー移動

ホウ素ジピリン錯体である BODIPY 分子を用いてポリマー球体媒体中での会合状態を制御することによる多様な発光色を示す共振発光スペクトル実現した。更に球体共振器を接触させることで WGM を介した球体間光伝搬による、長距離かつ高効率、多段階に渡るエネルギー移動システムを実現した。

低分子蛍光色素の一つである BODIPY は、分散状態では緑色蛍光を示す。一方、固体状態では、凝集状態の違いによりその発光色が黄、橙、赤色に変化する。これらの発光色変化は、BODIPY 分子のアモルファス凝集(黄)、J 会合状態(橙)、J 会合同士のエキシマー(赤)と会合状態の違いに由来する。集合法として、液-液界面析出法を用いた(図 4a)。集合時の BODIPY 濃度を変化させることで、BODIPY の凝集状態を

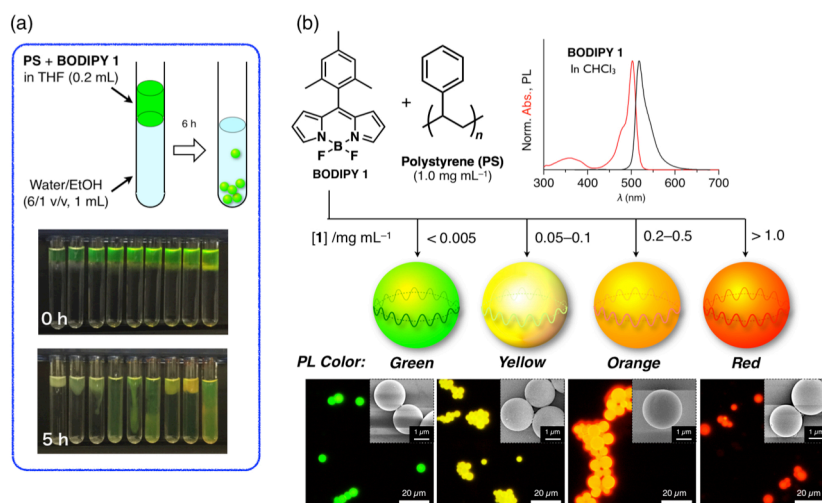


図 4, (a) 界面析出法模式図および異なる BODIPY 濃度で行った析出過程の写真。(b) 本研究で用いた BODIPY 分子および得られた球状構造体の蛍光顕微鏡写真。



制御したポリスチレン球体の作成を試みた。結果として、BODIPY 分子の添加濃度の上昇に応じて、単一分子から 4 色の発光色を示す球体の選択的な作成に成功した (図 4b)。バルク状態での蛍光スペクトルを測定すると、520 nm (緑)、550 nm (黄)、608 nm (橙)、700 nm (赤) の 4 波長の領域にてピークが観測された (図 5a)。それらのピークの強度と比により発光色が変化することが明らかになった。さらに、顕微分光を用いてこれらの球体 1 粒子の光物性の評価を行った。その

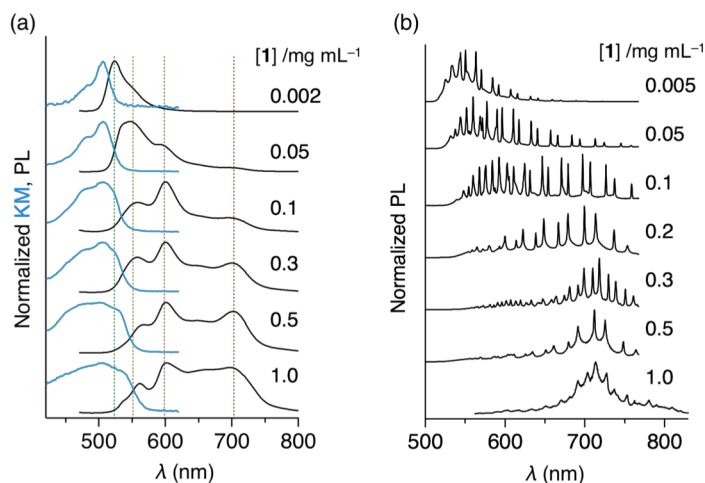


図 5, (a, b)異なる BODIPY 濃度において析出させた球状構造体の粒子膜からの発光スペクトル(a)および単一粒子からの発光スペクトル(b)

結果、BODIPY 添加球体 1 粒子から WGM に由来した周期的な鋭い発光ピークが観測された。また、濃度変化における発光色の変化に伴い、共振発光が緑から赤へとシフトしていく様子が観測された (図 2b)。また、球体内における会合体間でのエネルギー移動により、濃度が 0.3–1.0 mg/mL においてはバルクの発光スペクトルとは異なり、700 nm のピークが観測されることが明らかになった。集合時の濃度変化により発光色の異なる共振発光を実現した (図 5b)。

続いて、異なる発光色の球体を接触させることによる、球体間のエネルギー移動について評価を行った。まず二つの球体共振器間における光伝搬特性について評価した。その結果、エネルギードナー側からアクセプター側へと WGM を介して光が伝搬する場合に、接触点において高効率にエネルギー移動が起こることを見出した(図 6a)。逆にアクセプター側からドナー側へと光が伝搬する際、球体サイズが異なることによる共振モード条件の相違より光伝搬特性の効率が低いことが明らかになった (図 6b)。こ

のような球体間エネルギー移動は発光色の異なる緑、黄、橙、赤発光球体を 4 種類規則的に並べた場合においても起こり、1 端を励起することで、球体間において段階的なエネルギー移動カスケードを実現した (図 6c,d)。球体共振器を接触させることにより多段階、長距離、効率的なエネルギー移動が実現された。

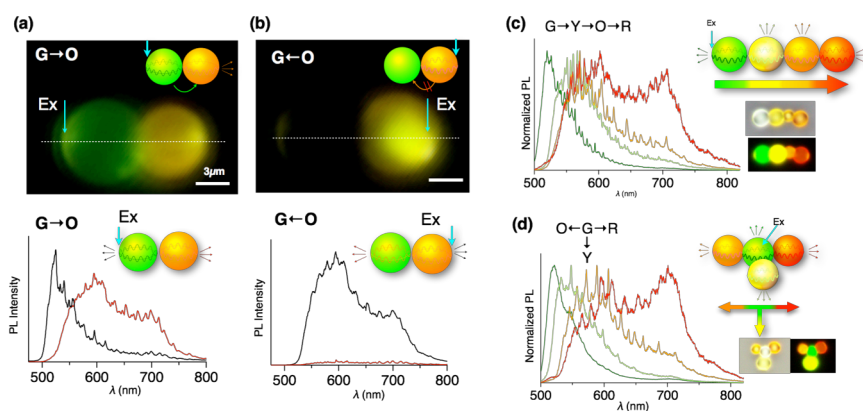


図 6, (a, b)緑発光球体(G)と橙発光球体(O)を接触させた際の蛍光顕微鏡写真とそれぞれの球体から観測される発光スペクトル: G→O への光伝搬(a)および O→G への光伝搬(b) (c, d) G, Y, O, R の 4 種類の球体共振器を直線(c)およびT字(d)に配列させた場合の段階的エネルギー移動による発光変換。

## 第4章 光異性化分子を用いた光スイッチ可能な共振器開発とそのアレイ化

光異性化分子は、光の照射による分子構造の変化に伴うバンドギャップ変化により色や発光状態を変化させることができる分子である。このような分子はデータストレージや、光メモリー、偽造防止システムなど、多様な分野に応用されている。光共振器にこのようなメモリー機能を付与できれば、色としてのみの情報ではなく、特異な共振発光を組み合わせた光情報を書き込むことが可能となる。第5章では、光異性化分子を用いた光スイッチ可能な共振器の開発および自己集合化プロセスを用いた基板での素子集積アレイ化を行うことで  $\text{cm}^2$  スケールのマクロなデバイス作成を行なった。

本研究では、固体状態においても優れた光異性化特性を示すことで知られる蛍光性のジアリールエテン(DAE)分子を用いてその集合化と光物性の評価を行った。図10に本研究で用いた DAE 分子を示す。本 DAE 分子は開環状態では蛍光を示さないものの、閉環状態にて、540nm にピークを持つ発光を示す。用いた DAE 分子はアセトン溶液と水との界面析出法を用いることで、形状の整った球状構造体を形成することが明らかになった(図7)。作成した球体は、紫外/可視光照射にて発光状態を On/Off できることが明らかになった。顕微 PL 測定にて彫られた球状構造体 1 粒子を励起すると、球体内全反射による WGM 由来の周期的な共振ピークが観測された(図7)。これらの球状構造体 1 粒子も同様に紫外/可視光の照射にて、WGM の On/Off が可能であった(図7)。また分光エリプソメトリーの測定結果より、用いた DAE 分子は開環・閉環状態で微妙に屈折率が異なるため、光異性化の過程で発光強度の変化と共に、共振ピークもわずかに変化することが明らかになった。

また、用いた DAE 分子はエタノール溶液を基板上にキャストし、乾燥させることでも球状構造体を形成することを見出した。しかしながら、SEM による側面からの観察により、本球状構造体は界面析出法で作成される真球とは異なり、高さ報告にわずかに圧縮された球状構造体を形成することが明らかになった(図8a)。これらの球体も同様に顕微 PL 測定を行うと、一般的な WGM とは異なる、非常に複雑化した共振スペクトルが観測された(図8a)。これらの特異な共振挙動について FDTD 計算を用いた解析を行った。FDTD 計算からも図8bに示すように、直径/高さが同じ対称性の高い球体の時に見られる一本のピークが球体の高さの減少に伴い徐々に分裂していく様子が観測された。圧縮された球体

が示す、複雑な共振発光は理論計算からも再現性が取れた。球状構造体の対称性が崩れることで、その WGM のピークの縮退が解かれ、モードが分裂した複雑なピークを示すことが FDTD 計算より明らかになった。またその結果、全反射における光の漏れ出し効率の大きいサイズの小さな球体においても高い Q 値を持つ共振

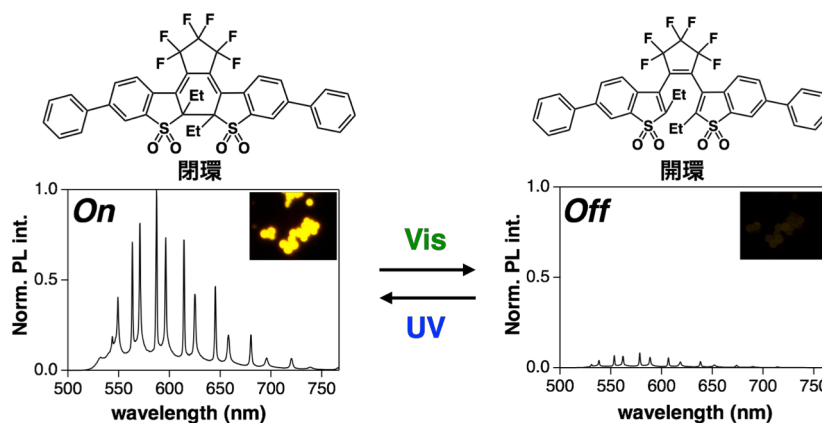


図7, DAE の分子構造、および作製した球体からの WGM 発光の ON/OFF スwitchング。

器を形成することに成功した。

基板上での自己集合化技術を利用し、HMDS を用いた親水・疎水のマイクロパターンニングを施した基板を用いて自己集合条件の検討を行った。自己集合などのボトムアッププロセスにおいて一般的に困難とされている構造体の任意配置や集積化であるが、パターンニング基板上での直接自己集合化により DAE 構造体のアレイ化が可能であることを見出した(図 9a)。DAE 分子からなる薄膜をキャスト法にて作成した後、エタノールを用いた溶媒蒸気アニリングによりマイクロディスクアレイがアセトン/水への浸漬により半球アレイが構築された。これらは、パターン化したシリコン・石英基板どちらにおいても 1cm 角

サイズの面積で配列化する。これら 1 ドット、1 ドット全てが光異性化による発光の On/Off が可能であるため、図 9a 挿入図のように選択的異性化により文字書き等ディスプレイ化することができる。また半球アレイにおいては、その一粒子を励起すると、半球の最大直径における WGM により、周期的な共振スペクトルを示した(図 9b)。本アレイはそれぞれのサイズや形状が微妙に異なるため、それぞれのドットが異なる WGM 共振を示すことが明らかになった(図 9b)。単純な色をみの書き込み/消去だけではなく、WGM としての特徴をそれぞれのドットに書き込むことが可能となる。

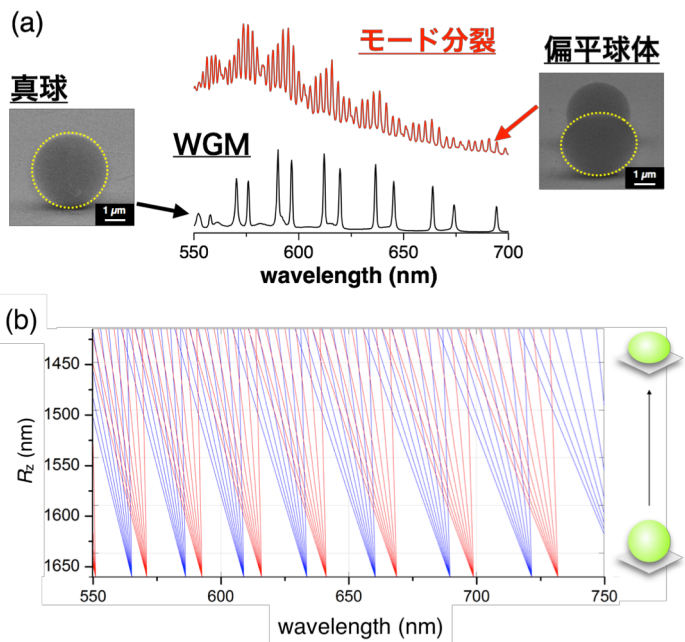


図 8, (a) 真球と偏平球体の SEM 画像と 1 粒子からの発光スペクトル (b) FDTD 計算による真球から高さが減少することによるピークの分裂

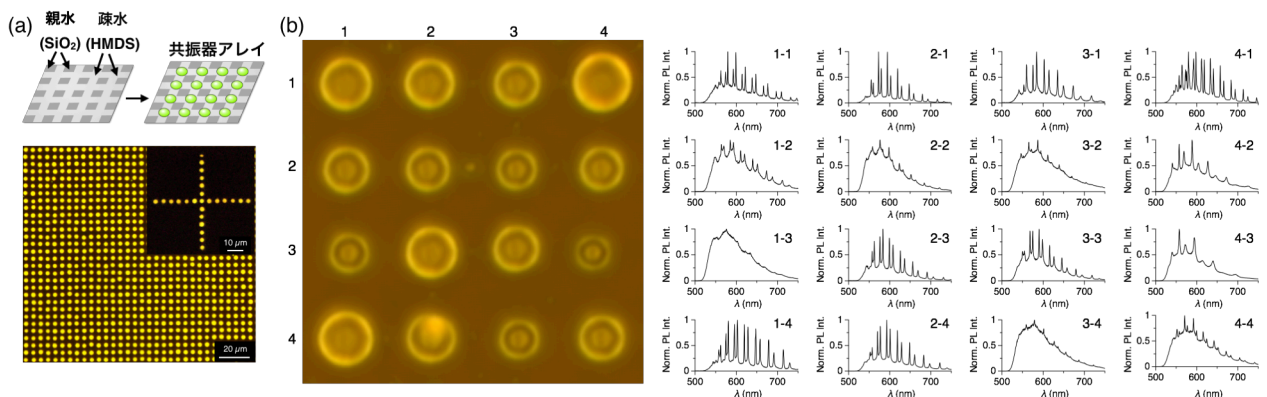


図 9, (a) パターンニング基板の組織化模式図および得られたアレイの蛍光顕微鏡写真および選択的照射により描いたシンボル(+)(挿入図) (b) 得られた半球アレイ、それぞれのドットが示す発光共振スペクトル

## 第5章 ホウ素錯体分子の特異な固体発光特性と光学ヘテロ構造の形成

ホウ素ジピリン錯体である BODIPY 蛍光分子は、その優れた光吸収・発光特性や、分子構造の化学修飾の容易さから、蛍光プローブやレーザー色素、高感度な化学センシングツールなど、様々な分野への応用研究が進められている。しかしながら、BODIPY 誘導体の多くは、溶液もしくはホスト分子中への分散系で用いられており、BODIPY 分子そのものからなる固体試料の物性評価の報告は少ない。そこで本章では、優れた蛍光材料である BODIPY 分子誘導体の自己組織化およびそれらの発光特性について検討を行った。その結果、BODIPY 誘導体が緑色もしくは赤色に発光するマイクロ結晶を選択的に形成することを明らかにした。さらにそれらの発光色が交互に積層したヘテロ構造を実現した。得られたマイクロ結晶の発光特性および光キャリア寿命、光共振特性についての評価を行った。

本研究で用いた BODIPY 誘導体 **1** を図 10a に示す。界面活性剤である CTAB を含んだ水溶液 (0.5 mM) に BODIPY1 の THF 溶液 (5 mM) を加え、超音波により 5 分間攪拌を行うことで自己集合化を行った。そして得られた懸濁液を室温で 12 時間静置することで自己集合化を行った(図 10b)。得られた構造体は、集光したレーザーを用いた顕微分光およびマイクロ波伝導度測定(FP-TRMC 測定)により評価を行った。自己集合化の結果、BODIPY1 は緑と赤の蛍光色の異なる 5~20  $\mu\text{m}$  程の 2 種類のマイクロ結晶を選択的に形成することが明らかになった (図 10 c,d)。以下、緑

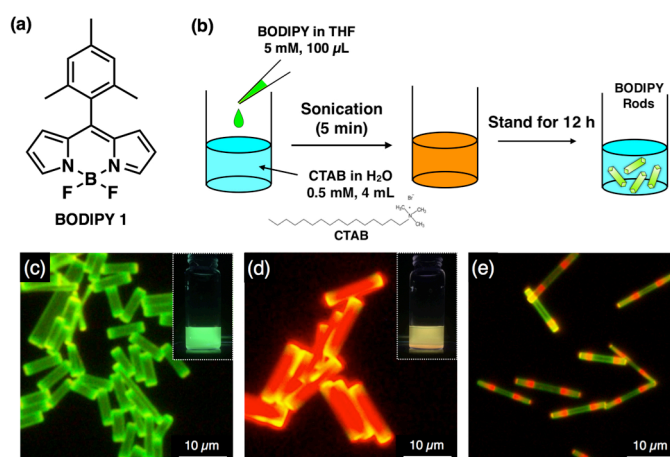


図 10, (a) 本研究で用いた BODIPY 分子 (b) 自己集合化プロセスの模式図 (c-d) 得られたマイクロ結晶の蛍光顕微鏡写真。

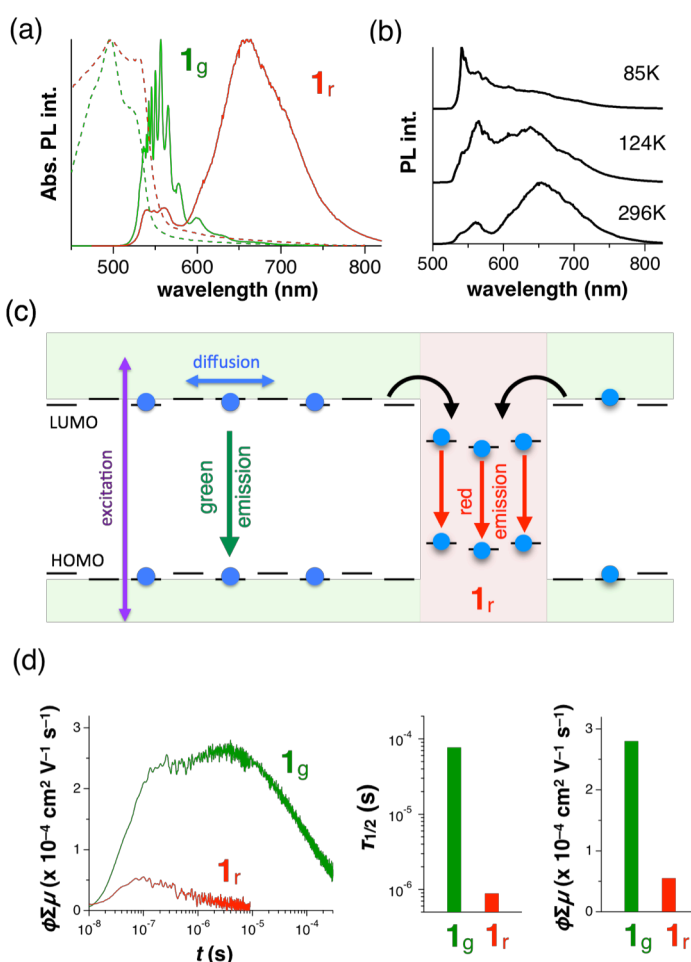


図 11, (a) 1g(緑), 1r(赤)の吸収(点線)、発光スペクトル(実線) (b) 1rの発光スペクトルの温度依存性 (c) 1rのエナジーランドスケープ (d) TRMC測定から得られた1gと1rのキャリア寿命および移動度



色発光する結晶を  $1_g$ 、赤色発光する結晶を  $1_r$  とよぶ。また、集合条件によっては、緑色と赤色の発光を示す部位が交互に連なったヘテロ結晶が形成することを見出した (図 10e)。これらの結晶の粉末 XRD の測定を行うと、 $1_g$  も  $1_r$  も同様の回折パターンを示すことから、結晶の構造は同一のものであった。発光の違いが結晶構造由来のものではないことが明らかになった。

顕微分光を用いることでこれらの結晶 1 粒子の発光特性の評価を行うと、 $1_g$  は 550 nm 付近に、 $1_r$  は 650 nm 付近に極大をもつ発光を示した (図 11a)。拡散反射法によりこれらのマイクロ結晶の吸収スペクトルの測定を行うと、 $1_r$  の方がわずかに吸収のブロード化が観測されたが、 $1_g$  と  $1_r$  の間にスペクトルの顕著な差は観測されなかった (図 11a 点線)。これらのことから、発光特性の違いは励起状態後のキャリア挙動によるものと考えられる。続いて、これらのマイクロ結晶を低温下にて測定を行った。その結果  $1_g$  は温度依存性を示さないのに対し、 $1_r$  は温度が低下するにつれ室温で観測された 650 nm 付近の発光強度は低下し、それに伴い緑発光の波長域に新たに発光ピークが出現した (図 11b)。83 K においては、 $1_r$  は  $1_g$  と同様の緑発光を示した。これらの結果より、 $1_r$  中には、結晶構造自体には大きな変化を与えないエネルギーギャップの小さな欠陥準位が多く存在し、これらが光キャリアのトラップとなることで、長波長の赤色発光を示していると考えられる (図 11c)。一方、温度が低下すると、キャリアの拡散距離が短くなるために光キャリアがトラップサイトまで移動できず、母体の結晶から  $1_r$  の緑色発光が観測されたと考えられる。マイクロ波伝導度測定 (FP-TRMC 測定) の結果より、キャリア寿命は、 $1_r$  よりも  $1_g$  の方が二桁程長いことが明らかになった。またキャリア移動度においても  $1_g$  方が  $1_r$  よりも 5 倍程高い値を示すことが明らかになった (図 11d)。この結果は、 $1_g$  と比較し  $1_r$  中に多くのトラップ準位が存在するという図 11c のモデルを支持する結果である。これは、無機半導体においてトラップサイトを用いた発光色変調と類似した系であり、赤色の発光は  $1_r$  中のトラップ準位から得られるものと考えられる。また  $1_g$  のマイクロ結晶は、短パルスレーザーを用いて光励起により、発光スペクトルの先鋭化と強度の非線形性が観測され、レーザー発振特性を示すことも明らかにした。

さらに、自己集合化において、基板上に固定化した  $1_g$  に対し、エタノールを用いた溶媒蒸気アニーリングを行うことにより、わずかな結晶の溶解を介して、 $1_g$  結晶が、ヘテロ結晶、 $1_r$  へと徐々に変化していくことを見出した (図 12 a-d)。エタノール蒸気への曝露時間により段階的に発光状態の異なる結晶を得ることに成功した。

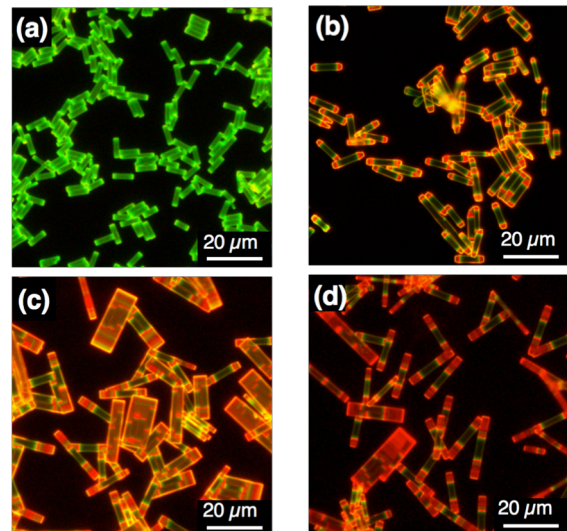


図 12, エタノール溶媒蒸気アニーリングにより  $1_g$  →ヘテロ→ $1_r$  と変化するマイクロ結晶の蛍光顕微鏡写真 (a)0 時間後 (b)12 時間後 (c)24 時間後 (d) 36 時間後

## 第6章 結言

本論文では様々な分子を用いて、自己集合によるマイクロ共振器作成とそれらが示す光物性について研究を行った。以下に成果をまとめる。

第2章では、ホスト・ゲスト共結晶中におけるエネルギー移動とレーザー発振の速度論的評価を行った。またゲスト分子の添加濃度を制御することで、異なる振動準位からのレーザー発振を実現した。本成果は有機共結晶によりレーザー発振波長を変調した初めての報告である。

第3章では、ポリマー球体中でのBODIPYの凝集状態を制御することで発光色の変調を実現した。さらに、共振器を介した球体間光伝搬により、長距離かつ多段階な高効率エネルギー移動を実現した。一般的に知られている蛍光共鳴エネルギー移動や、放射型エネルギー移動はエネルギー移動距離および効率のどちらかに難点が存在する。本研究で提唱したエネルギー移動系はそのどちらをも満たすものであり、新しいエネルギー移動システムと考えられる。

第4章では、蛍光性光異性化分子を用いることで、光によるWGM共振のOn/Offスイッチングを初めて実現した。また、僅かな構造変化によりWGMの特異なモード分裂を実現した。また親水・疎水のマイクロパターニングを用いた基板上での直接自己集合により、綺麗に配列した構造体アレイを得ることに成功した。

第5章ではホウ素化合物であるBODIPY分子を用いたマイクロ結晶化を行った。これらは作成過程にて緑色、赤色、緑と赤色発光のヘテロ結晶を構築した。これらは、一般的に報告されている結晶相転移に基づく発光色変化とは異なる、結晶中のキャリアトラップサイトによるものであることを明らかにした。

光技術の発展が加速する今日、半導体電子回路に変わり、微小空間中において、光信号により情報を扱う光集積回路実現に向けた研究が注目されている。そして有機材料からなる光共振器はその実現を担う重要な素子として考えられている。本論文で実現した、有機分子の特異な会合状態や集合状態を用いた共振発光変調技術や、光スイッチ共振器、共振器を介した光のエネルギー伝搬特性や、素子の集積化技術などは、将来、多様な光情報の出力・伝達などを高度に制御することが可能な微小な光デバイス実現の鍵となることが期待できる。

### [研究成果]

- [1] "Photoswitchable anti-counterfeiting optical memory microarrays" D. Okada et al., 2018, Submitted
- [2] "Polychromatic Photoluminescence of Polymorph Boron Dipyrromethene Crystals and Heterostructures" A. Asaithambi, D. Okada et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, submitted (Equally contribution)
- [3] "Energy Transfer-Assisted Whispering Gallery Mode Lasing in Conjugated Polymer/Europium Hybrid Microsphere Resonators" Z.S. Nagara, D. Okada et al., *Chem. Asian. J.*, 2018, accepted
- [4] " $\pi$ -Electronic Co-crystal Microcavities with Selective Vibronic-Mode Light Amplification: Toward Förster Resonance Energy Transfer Lasing" D. Okada et al., *Nano Lett.*, 2018, 4396-4402
- [5] "Low-Threshold Whispering Gallery Mode Lasing from Self-Assembled Microspheres of Single-Sort Conjugated Polymers" S.Kushida, D. Okada et al., *Adv. Opt. Mater.* 2017,5,1700123
- [6] "Fabrication of Polymer Microspheres for Optical Resonator and Laser Applications" Y. Yamamoto, D. Okada et al., *JoVE.*, 2017, e55934
- [7] "Color-Tunable Resonant Photoluminescence and Cavity-Mediated Multistep Energy Transfer Cascade" D. Okada et al., *ACS Nano*, 2016,10, 7058-7063
- [8] "Colloidal Crystallization and Ionic Liquid Induced Partial  $\beta$ -Phase Transformation of Poly(Vinylidene Fluoride) Nanoparticles" D. Okada et al., *Macromolecules*, 48, 2570-2575