

レアアース-ソフトマター複合体を用いた 新規発光材料の開発

[1] 組織

代表者：川井 秀記

(静岡大学大学院工学研究科)

対応者：早川 泰弘

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：西山 桂 (島根大学教育学部)

渡部康弘 (島根大学大学院教育学研究科)

勝部翔太郎

(島根大学大学院教育学研究科)

秋田幸彦 (島根大学大学院教育学研究科)

[2] 研究経過

ディスプレイや照明装置、またレーザーといった発光体に関する研究は、数多く行われており、これまでに目覚ましい発展を遂げてきた。これらの多くが無機化合物なかでも無機結晶を中心とした「ハード」な材料といえる。それに対して、有機化合物を基盤材料とした「ソフトマター(ソフトマテリアル)」は、温和な条件で合成が可能なこと、成形が容易なこと、また軽くフレキシブルといった多くの利点を有し、今後の新しい中心材料であると期待されている。

この「ソフトマテリアル」の代表として「オルガノゲル」が注目されている。これは、分子量が小さな有機分子が、溶媒中で水素結合やファンデルワールス力によって自己組織化しゲル化したものである。この自己組織化によって従来の有機分子とは異なった特性を発現することが知られている。例えば、有機溶媒に比べて数倍の濃度で溶質を会合することなく高濃度で分散することが可能である。

またレアアース(希土類元素)は、これまでに発光体として幅広く用いられてきたが、そのエネルギー準位は禁制遷移のため吸光係数が極めて小さく、高いエネルギーの励起源が必要とされている。しかし、有機分子を配位させたレアアース(希土類)錯体は、吸光係数が3~4桁高くアンテナとして働くため、わずかな紫外線で高効率に発光を生じることが知られている。この希土類錯体の有機配位子は、前述のオルガノゲルとの相溶性も高く、ゲル中に希土類錯体を分散することで、これまでにない「ソフトな発光材料」と期待することができる。

本研究では、この小さな有機分子を「分子間力」、「自己組織化」といった手法によりオルガノゲルとして再構築し、これに高発光、高色純度の希土類錯体を導入することにより、これまでにない新規なレーザー発振材料の創出を目指すものである。本年度は、オルガノゲルの構造解析と希土類錯体の相互作用、励起光強度による発光特性変化、レーザー発振の利得について検討を行った。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

【希土類錯体のオルガノゲルへの分散と濃度効果】

Eu 錯体を、フェノール類及び界面活性剤で構成されるオルガノゲル中に分散させ、発光物性を調べた。その結果、希土類錯体のゲル中での発光スペクトルは溶液系に比べ約10%程度狭く、色純度の高い発光線が得られた。また、ゲル中では有機溶媒中と比べて錯体を高濃度(>8倍)で均一に分散できることがわかった。

また、AFMや光学顕微鏡を用いてゲル表面を観察した。Fig. 1に、明視野・落射法による光学顕微鏡の像を示す。直径200nm程度のファイバー束構造が観察されており、界面活性剤とフェノールが自己組織化した高次構造を形成しているものと思われる。Eu錯体の分散前(a)及び分散後(b)で、ゲル構造の大幅な変化は確認されなかったことから、Eu錯体は、このファイバーの最外部に保持されているものと思われる。

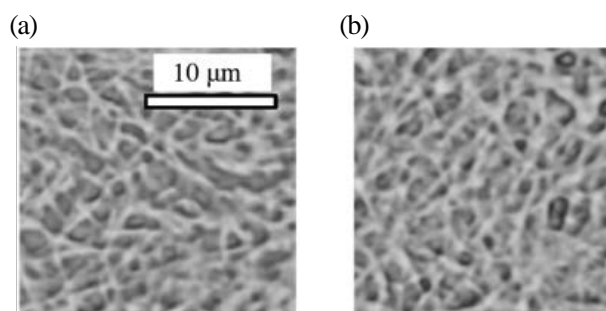


Fig. 1 Bright-field incident-light microscopy of the phenol + AOT organogels. (a) The native condition of the gel, (b) the gel dispersed with the $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Eu complex.

【I(t) の励起光強度依存性】

錯体を分散させたゲルを石英の共振器中に封入し、Nd:YAG レーザーの 3 倍波 (355 nm) で励起し、I(t) の励起 光強度依存性を測定した。励起光強度の増加に伴い、1 mJ / pulse 付近をしきい値とし、I(t) には Eu 錯体の自然寿命より 速い減衰成分 (0.12 ms) の割合が、大きく (30% → 60%) なることが分かった。

また、全発光フォトン数に比例するパラメーター $J(E_{ex}) = \int I(t) dt$ を見積もると、J の値は、 E_{ex} とともに増加した。これらの結果は、増幅された自然放光 (ASE) の出現に帰属される。一方、溶液中では ASE に対応する信号は観察されなかった。従って、ゲル媒質は Eu 錯体のレーザー発振に不可欠であると考えられる。

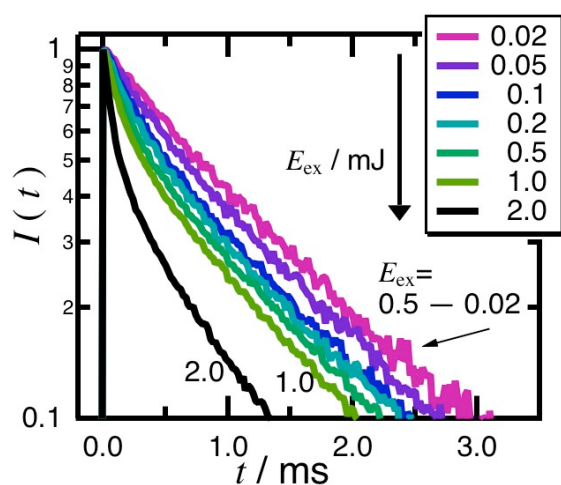


Fig. 2 The emission time profile, I(t), of Eu complex depending on the excitation pulse energy, E_{ex} .

【レーザー発振の利得係数】

今回の系について、利得係数を次式に従って見積もった。

$$\gamma(\nu) = (N_2 - N_1) \frac{c^2}{8\pi n^2 \nu^2 t_{spont}} g(\nu)$$

ここで、 $N_2 - N_1$, t_{spont} , ν , c , n , $g(\nu)$ は、それぞれ励起状態と基底状態の分子数の差、Eu 錯体発光の自然寿命、レーザー発振周波数、光速、系の屈折率、レーザー発振のスペクトル関数である。今回の系に対応するパラメーターを見積もって式に代入すると、 $\gamma(\nu) = 0.001 \text{ cm}^{-1}$ が得られた。今回の計算によると、レーザー発振に寄与する中心周波数の強度は、錯体を分散させたオルガノゲルを通過するとき、1 cm あたり約 1 % 増幅されると見積もられる。今後、共振器の改良など実装条件を最適化することにより、ゲルを媒体として使用したレーザー媒質の実現が期待される。

(3-2) 波及効果と発展性など

本研究が目指す「ソフトな発光材料」は、柔らかく曲げることが可能であるだけでなく、透明性があり、非常に軽いといった特性を有し、新規な発光材料として幅広く応用可能である。

この研究を推進することにより、レアアース化合物の光増感効果と発光過程、またオルガノゲルの物性評価に関する重要な知見を得られると思われ、極限画像科学分野における学術的な貢献を寄与するものと期待される。

[4] 成果資料

(1) Y. Watanabe, T. Harada, K. Kamada, H. Kawai, K. Nishiyama: "Development of gel laser materials using rare-earth complexes applicable to green-orange color-tunable lasers. 2. Molecular interactions among the complexes and organogel framework" EMLG-JMLG 2013, Lille, France (2013. 9. 10-11)

(2) 渡部康弘, 川井秀記, 鎌田賢司, 西山桂: 「希土類錯体をオルガノゲルに分散させたレーザー媒質の検討」 溶液化学シンポジウム, 札幌 (2013. 10. 10)

出張報告

氏 名：西山 桂

所 属：島根大学教育学部

期 間：2013年11月21日～23日

用務先：静岡大学電子工学研究所

用務内容：共同研究プロジェクトに関する実験及び研究打ち合わせ

主たる対応者：早川泰弘

氏 名：渡部康弘

所 属：島根大学大学院教育学研究科

期 間：2013年11月21日～23日

用務先：静岡大学電子工学研究所

用務内容：共同研究プロジェクトに関する実験及び研究打ち合わせ

主たる対応者：早川泰弘