

希土類錯体—オルガノゲル複合体を用いた 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)

勝部翔太郎

(島根大学大学院教育学研究科)

木下 勝 (島根大学大学院教育学研究科)

江原 守 (島根大学教育学部)

[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で、成形が容易で、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

【ゲルの形成】

オルガノゲルには、フェノール類と界面活性剤 AOT とが *m*-キシレン中にて自発的にゲル化したことを確認した。このゲルは、直径 0.3-0.6 μm 、長さ 15-25 μm 程度のひも状構造(ファイバー束)を形成していた。Fig. 1 に示す Eu 錯体のゲルに対する分散濃度を変化させ発光スペクトルの評価を行った結果、Eu 錯体はファイバー束近傍に局在化していると考えられる。

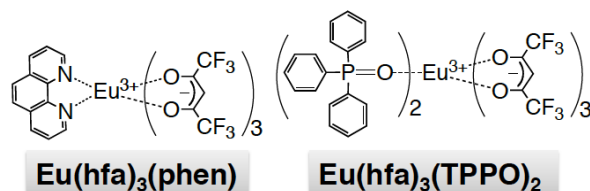


Fig. 1. Structures of Eu³⁺ complexes employed in this work.

【定常発光スペクトル】

Eu錯体のゲル中(Eu@gel)及び*m*-キシレン溶液中(Eu@liq)での定常発光スペクトルをFig. 2 に示す。Eu@gelの発光極大(⁵D₀-⁷F₂遷移)は、614 nmであり、Eu@liqと比べて2 nm (53 cm⁻¹)レッドシフトしている。さらにEu@gelの発光ピークの半値幅は127 cm⁻¹であり、Eu@liq (80 cm⁻¹)より約50%ブロードである。Eu³⁺の⁵D₀準位は5重に縮重しており、配位子がその縮重を解くことが知られている。Eu(hfa)₃(phen)の周囲の環境がゲル中ではより不均一なため、発光がブロードになっていると考えられる。

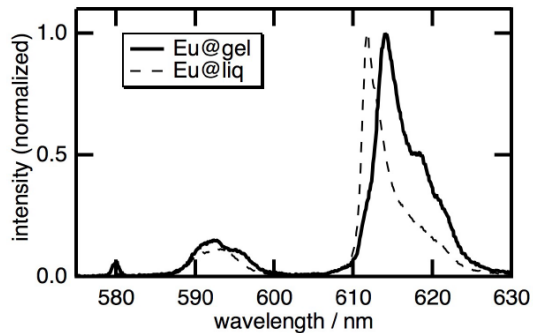


Fig. 2. Emission spectra of Eu@gel and Eu@liq, where $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{phen})$ was employed.

【発光減衰】

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。Eu@gelでは、励起光強度(E_{ex})にかかわらず2成分の指数関数で減衰した。このとき、Eu錯体の自然寿命(1.5 ms)より速い成分($\tau_1 = 0.12$ ms)の割合が、励起光強度に伴い30%から60%に増加した。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。以上の結果は、これまでに報告されているポリスチレン薄膜中でのEu(hfa)₃(TPPO)₂の発光挙動とよく一致しており、増幅自然放出光(ASE: amplified spontaneous emission)の発生を示している。

一方、Eu(hfa)₃(TPPO)₂をゲル中に分散した系では、単一の指数関数で減衰した。この結果から、Eu(hfa)₃(TPPO)₂はEu(hfa)₃(phen)とは異なり、ゲルのファイバー束近傍ではなく、溶媒部分に局在化していると考えられる。したがって、Eu(hfa)₃(phen)のみに観測されたASEに帰属される発光挙動は、錯体のゲル中への特徴的な分散構造によるものと結論づけられる。

(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) K. Nishiyama, Y. Watanabe, T. Harada, K. Kamada, H. Kawai, "Generation of amplified spontaneous emission from Eu complexes dispersed in organogels" The 8th Mini-Symposium on Liquids, Okayama (2014. 7. 5)

(2) K. Nishiyama, Y. Watanabe, T. Harada, K. Kamada, H. Kawai, "Generation of amplified spontaneous emission from Eu complexes dispersed in self-assembly organogels" International Meeting on Applications of Statistical Mechanics of Molecular Liquid on Soft Matter, Bangkok (2014. 9. 14)

(3) 渡部康弘, 原田聖, 鎌田賢司, 川井秀記, 西山桂:「希土類錯体をオルガノゲルに分散させた系の強発光体への展開」溶液化学シンポジウム, 佐賀 (2014. 11. 13)