

光情報機能の発現を指向した 希土類錯体の創成と応用

奈良先端科学技術大学院大学

物質科学教育研究センター

物質創成科学研究科 光情報分子科学講座（兼）

長谷川靖哉

21世紀における情報・通信技術

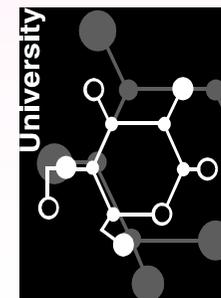
情報をさらに高速かつ大量に処理するためには、

**「光」を用いた
通信技術が不可欠**



この21世紀情報化社会に対応した光通信技術
を実現するためには、

光情報機能分子の開発が鍵



研究のコンセプト

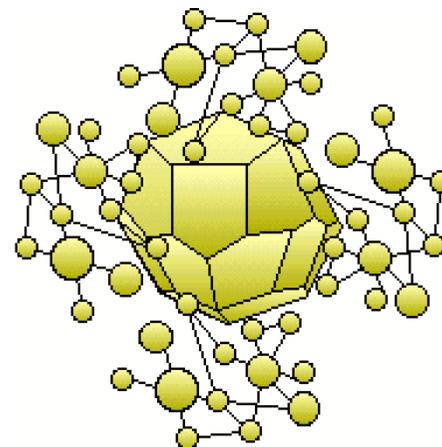
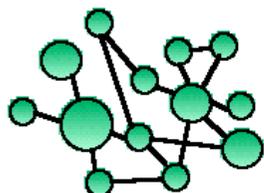
希土類イオン、希土類ナノ結晶

物理学



配位子、表面修飾剤

化学



次世代の光情報化社会を担う
光情報機能分子の創成

本日のトピックス

- 1) 希土類錯体に関する歴史的背景
- 2) 光らないものを光らせる
- 3) プラスティック発光体の開発
- 4) 希土類錯体を用いた様々な応用

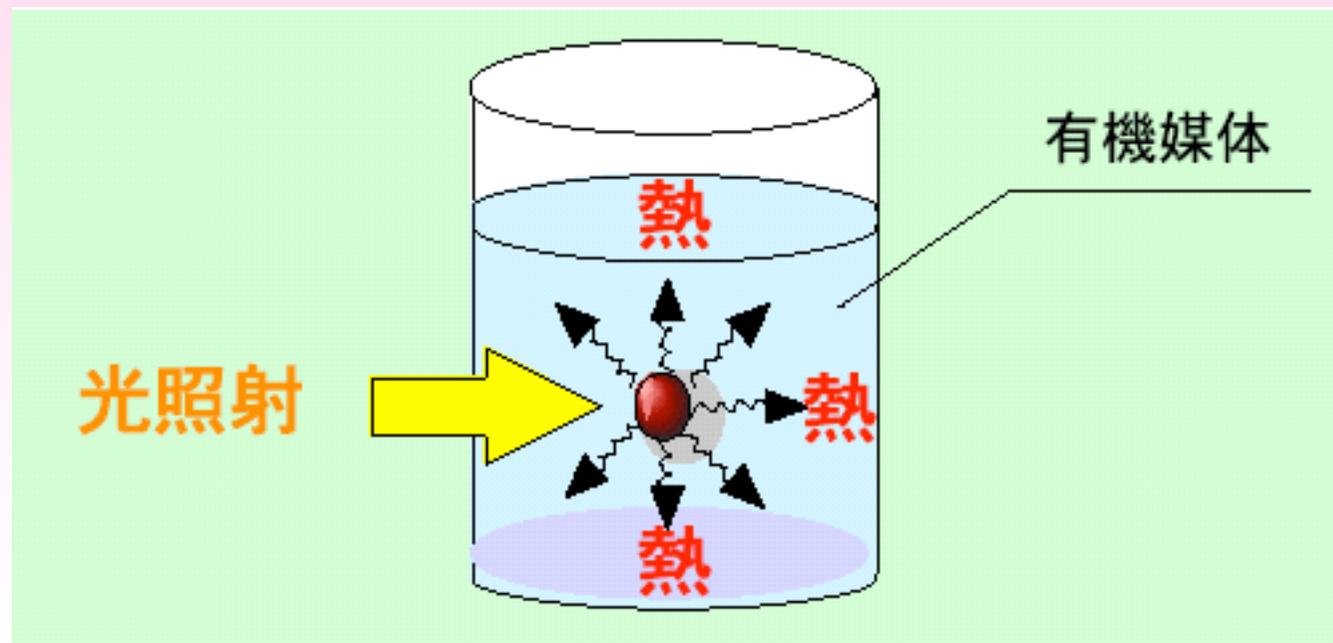
歴史的背景

Eu(III)錯体に関する報告は多数（7000件以上：2005年現在）

Nd(III)の有機媒体中における発光は、1995年当時、困難とされていた。

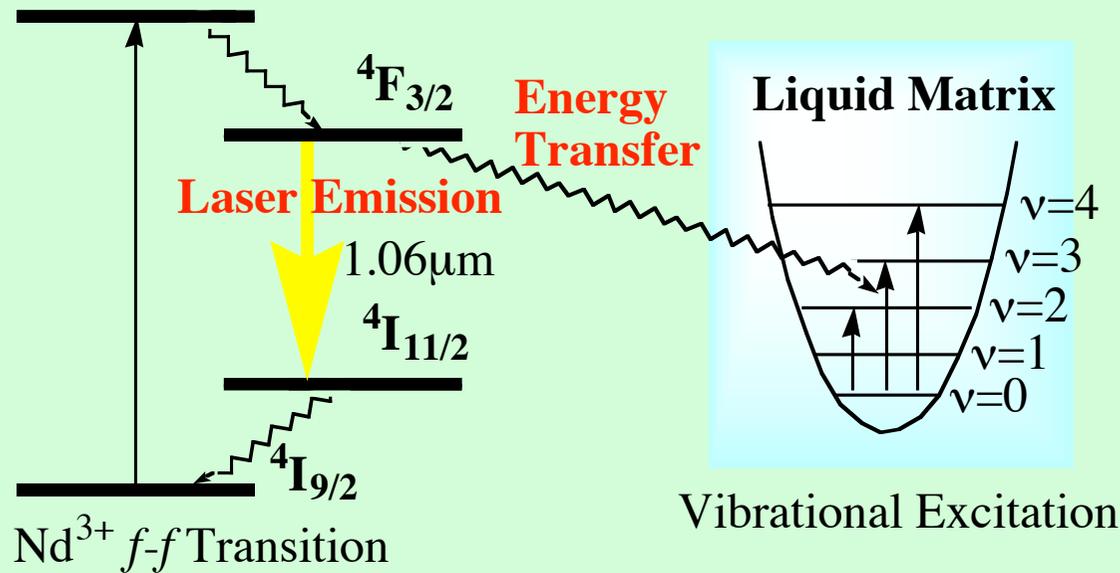
なぜ？

近赤外に発光を持つ希土類イオンはエネルギーギャップが小さく、有機媒体中では**熱失活**し易いため（発光量子収率0.01%以下）



同様の理由からDy(III), Er(III), Ho(III), Tm(III)も発光困難とされていた。

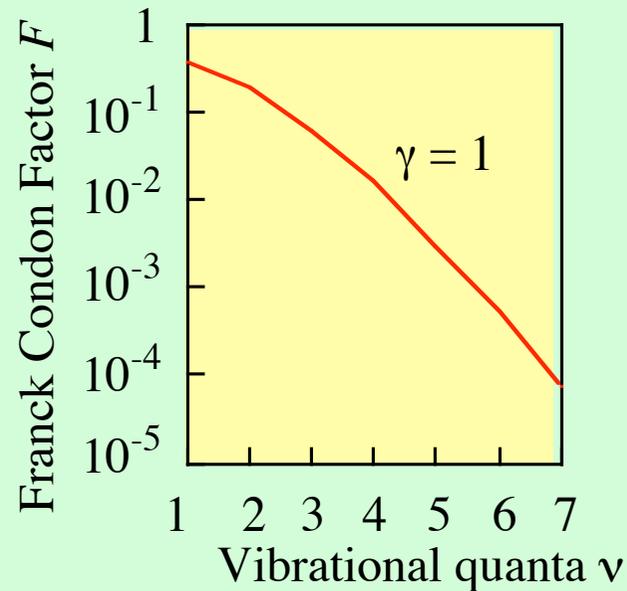
光らないものを光らせる (希土類錯体の設計)



$$W_{\text{radiationless transition}} = (2\pi\rho/h)J^2F$$

Franck Condon Factor F is given by,

$$F = \exp(-\gamma) \gamma^{\nu} / \nu!$$

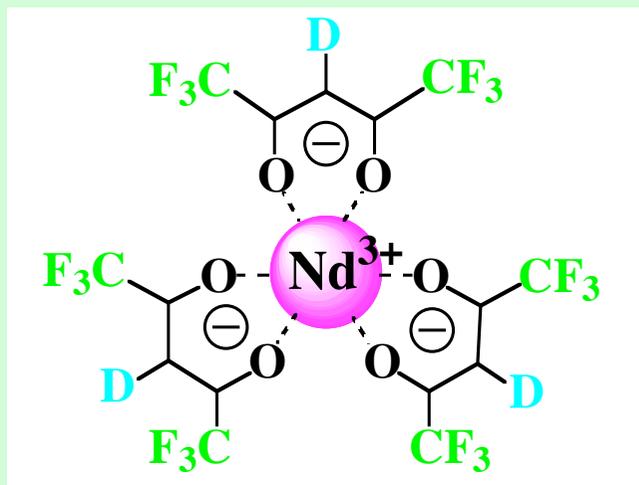


振動数が低いものほど振動量子が高い！

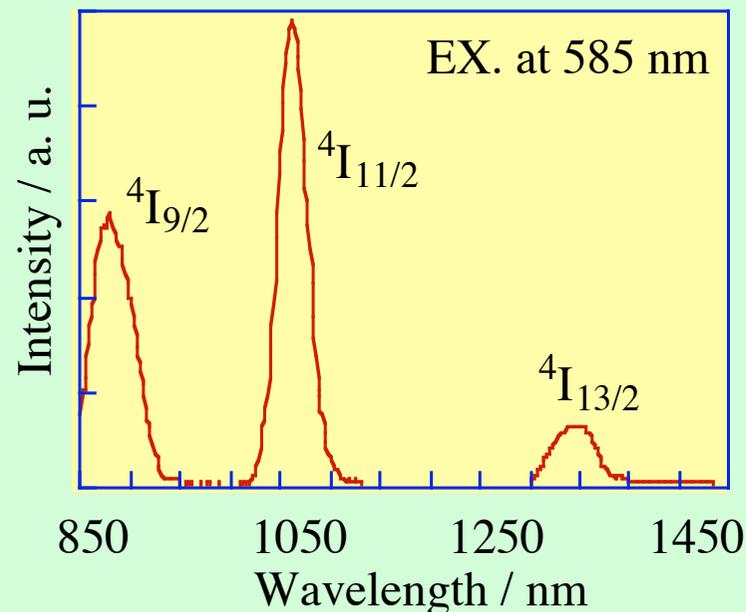
	C-H	C-D	C-F
vibration / cm^{-1}	2950	2100	1200
V	2	3	5
F	0.18	0.061	0.0031
emission	weak	↔	strong

Nd(III)錯体による初発光

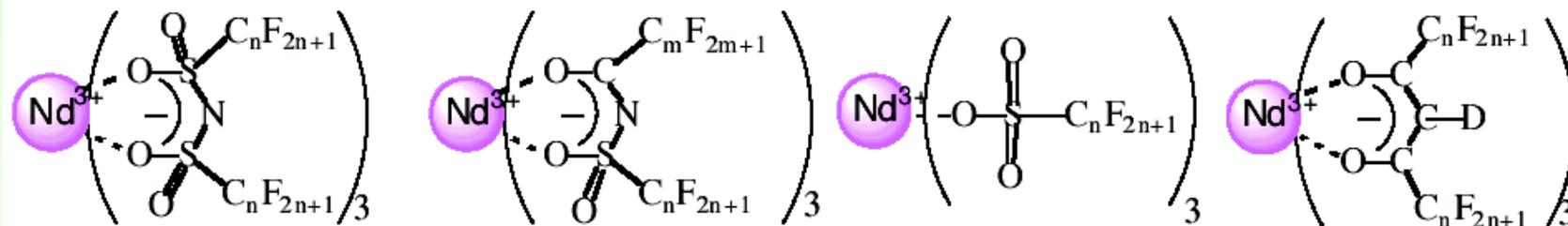
溶媒：重水素化メタノール



Nd(HFA-D)₃

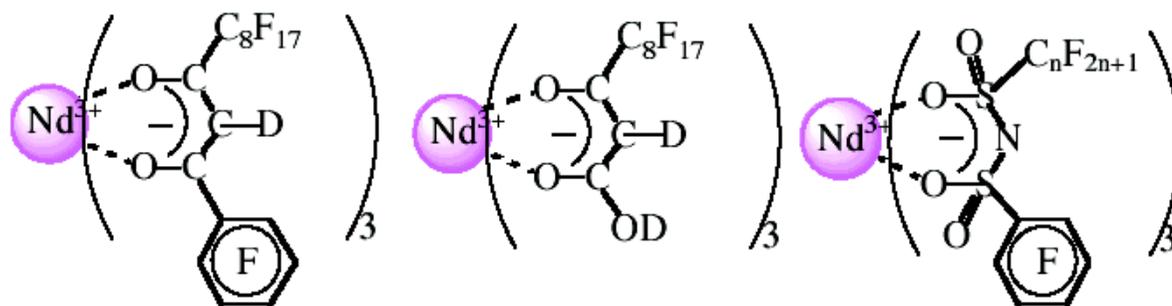


これまで合成された発光性Nd(III)錯体



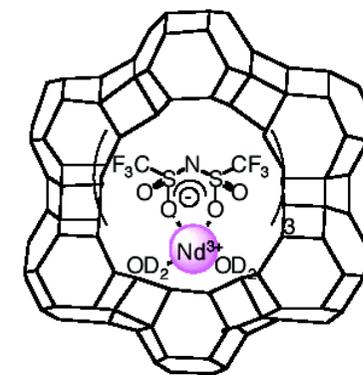
Y. Hasegawa,

Angew. Chem.(2000), *Chem. Phys. Lett.* (1996), *J. Lumin.* (2000). など

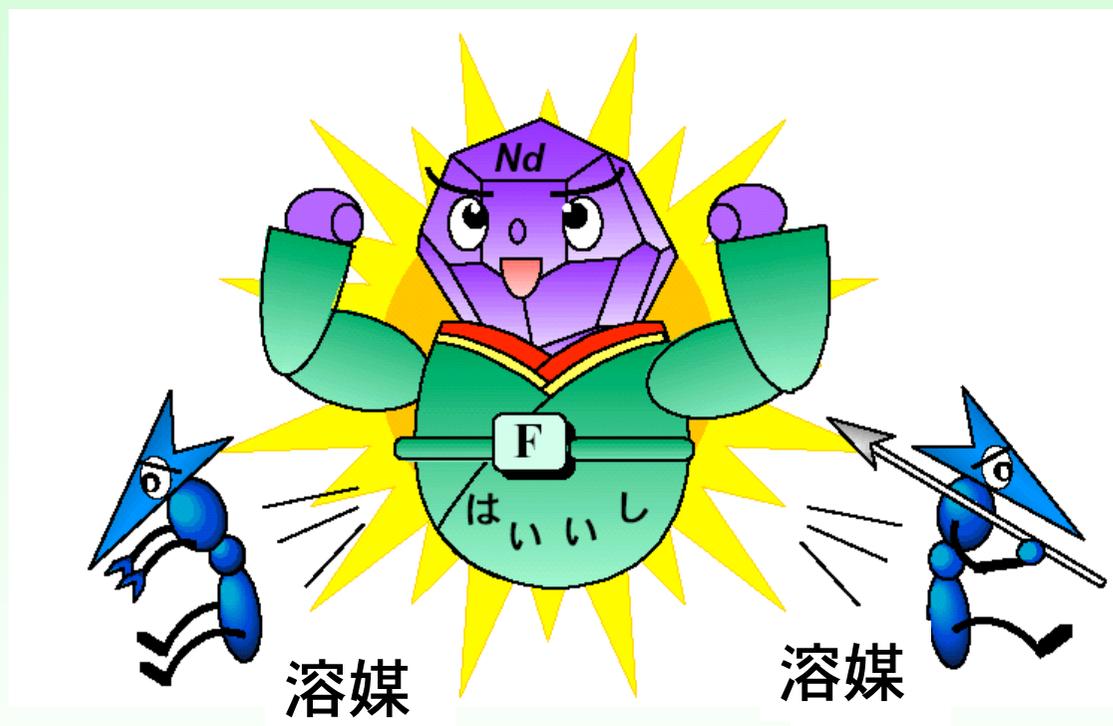


Wada & Hasegawa,

J. Am. Chem. Soc. (2000), *J. Phys. Chem. B* (2000).



強発光錯体の設計指針



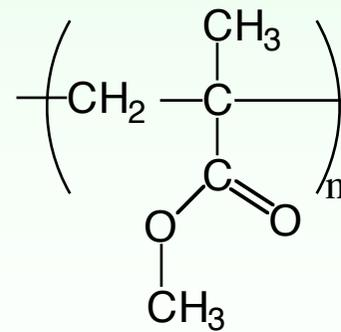
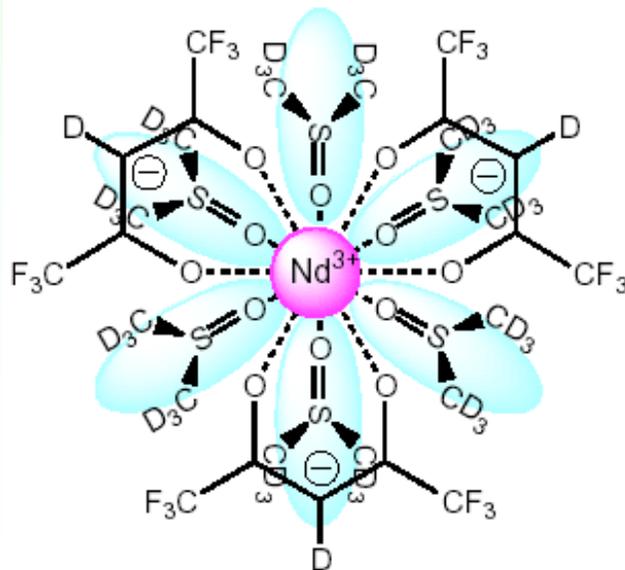
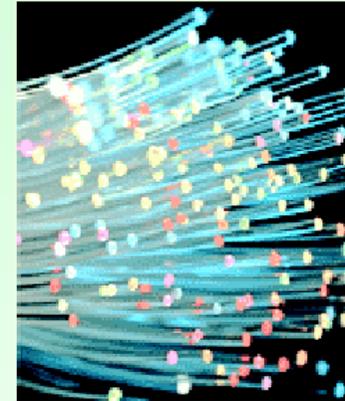
ナノスケール配位によりプロテクト

希土類錯体を用いた光機能性材料

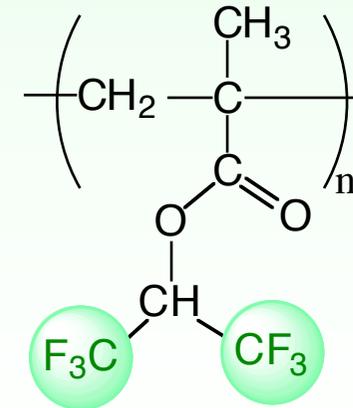
精密設計された希土類錯体
を含む**強発光ポリマー**



様々な発光材料・デバイスへ



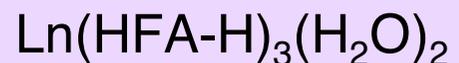
PMMA



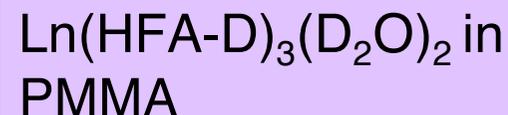
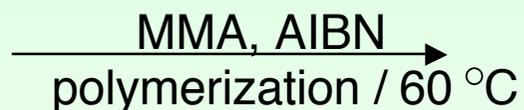
P-FipMA

希土類錯体を含むプラスチックの調製

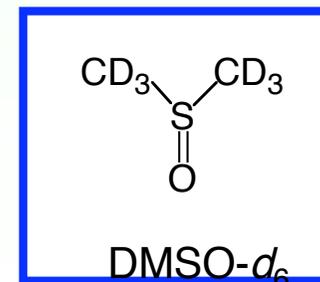
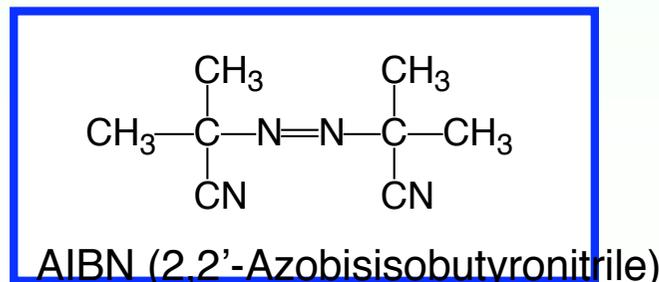
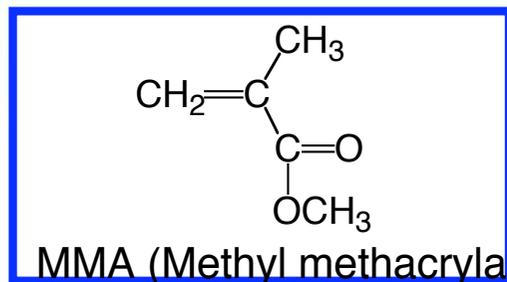
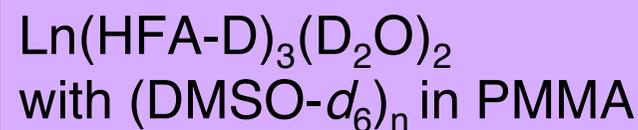
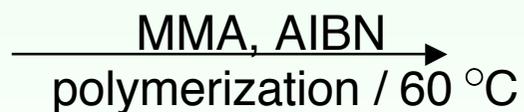
真空ライン中 (10^{-3} torr)



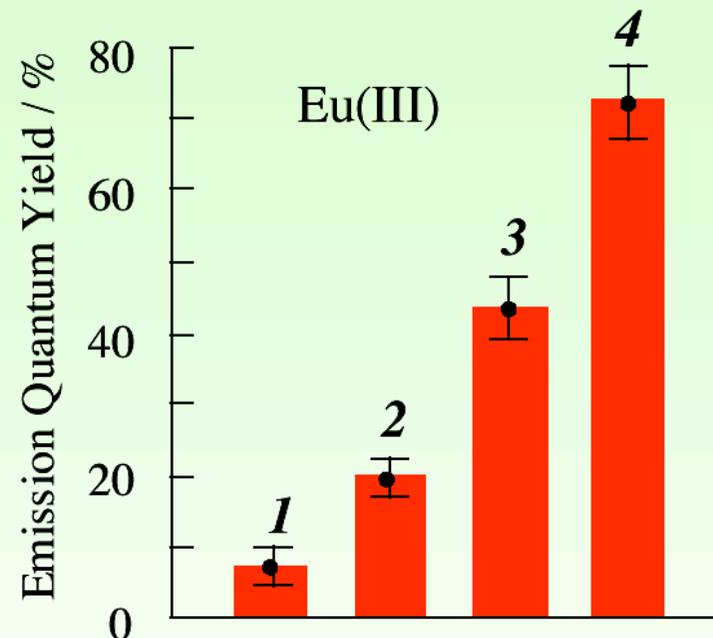
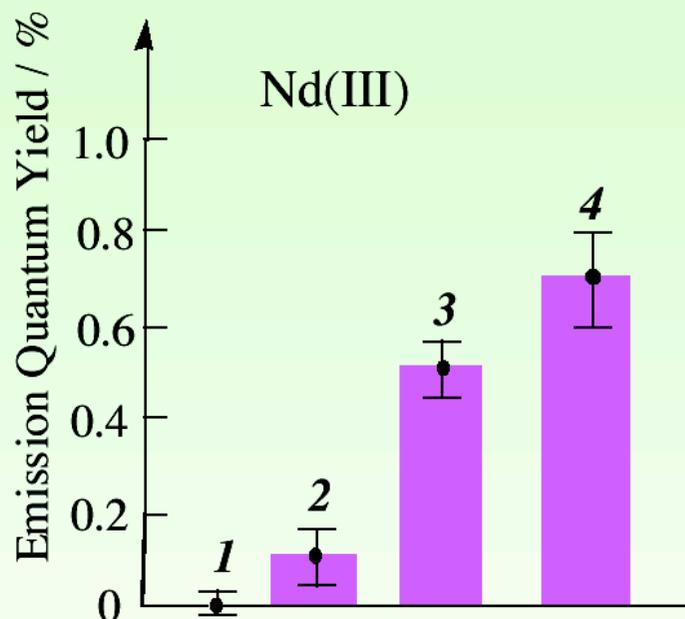
- Methanol- d_4 に溶解し、重水素化
- 凍結脱気



- DMSO- d_6 を添加

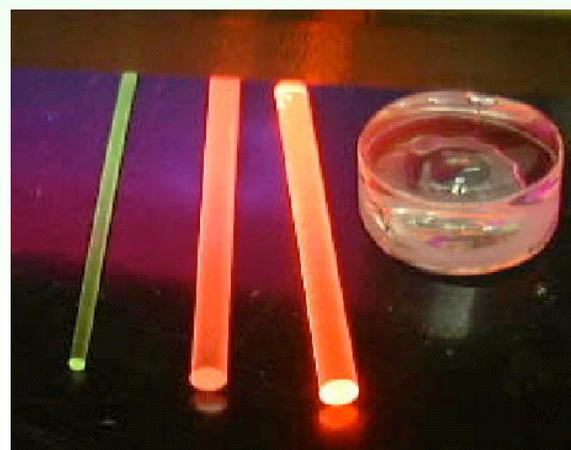


Ln(III)錯体を含むPMMAの発光量子収率



- 1: Ln(hfa-H)₃ in PMMA
- 2: Ln(hfa-D)₃ in PMMA
- 3: Ln(hfa-D)₃(DMSO-d₆)₆ in PMMA
- 4: Ln(hfa-D)₃(DMSO-d₆)₆ in P-FipMA

Y. Hasegawa,
Chem, Lett. (1999), *J. Lumin.* (2003).



電子遷移許容化とレーザーへの応用

希土類イオンを用いた光増幅装置

理想的な4準位遷移からの逆転分布形成
(レーザー、光通信用カプラーなど)



光増幅を行うためのEu(III)錯体の設計指針

$$\Delta N_{th} = \frac{\Delta N_0}{1 + 2B\rho_s T}$$

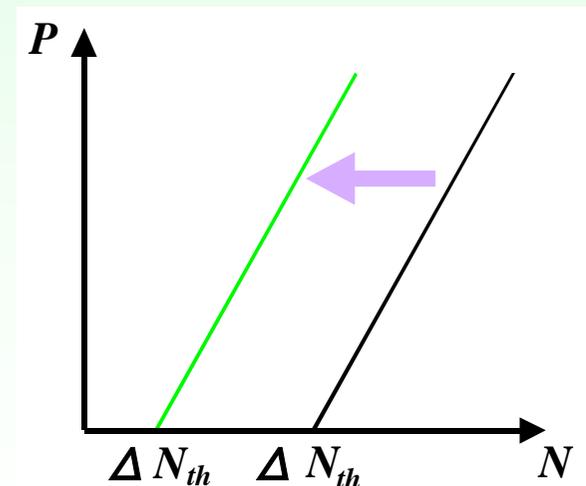
ΔN_{th} : しきい値

ΔN_0 : 励起エネルギー

B : アインシュタイン係数

ρ_s : 定常状態でのエネルギー密度

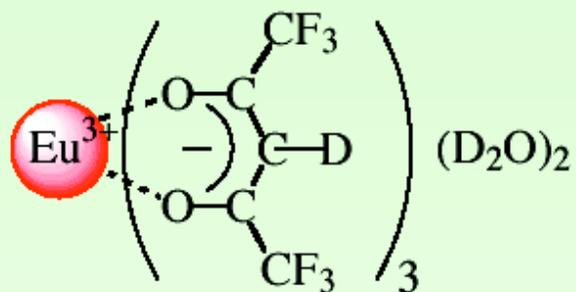
T : 反転分布の緩和時間



B を大きく \rightarrow 発光速度を大きく \rightarrow 発光体の環境を非対称型に!

ρ_s を大きく \rightarrow 発光量子収率を大きく \rightarrow 発光体の環境を低振動型に!

これまで用いてきた希土類錯体：Eu(hfa-D)₃(D₂O)

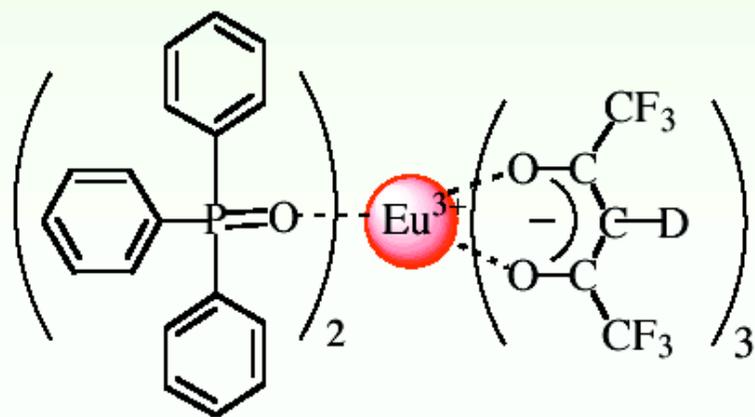


Eu(hfa-D)₃(D₂O)₂

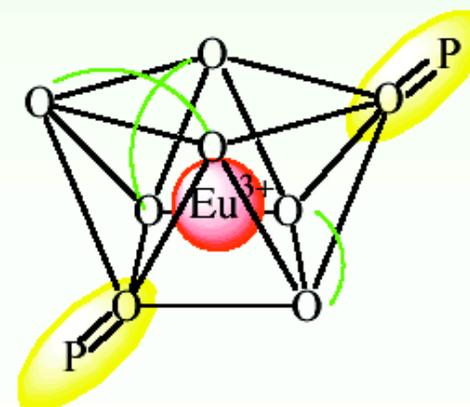
complex	polymer	added reagent	Φ / %
Eu(hfa-D) ₃ (D ₂ O) ₂	PMMA	-	20
Eu(hfa-D) ₃ (D ₂ O) ₂	PMMA	DMSO- <i>d</i> ₆	43

ナノ構造設計：

非対称型の新型希土類錯体：Eu(hfa-D)₃(TPPO)₂



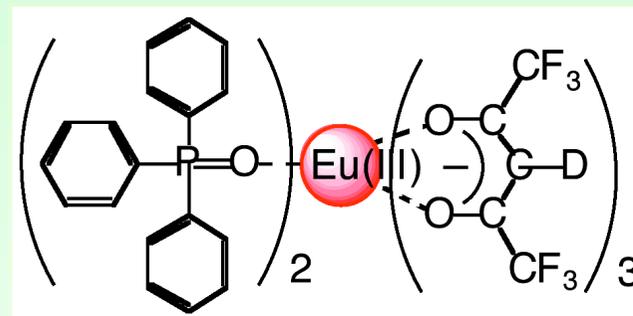
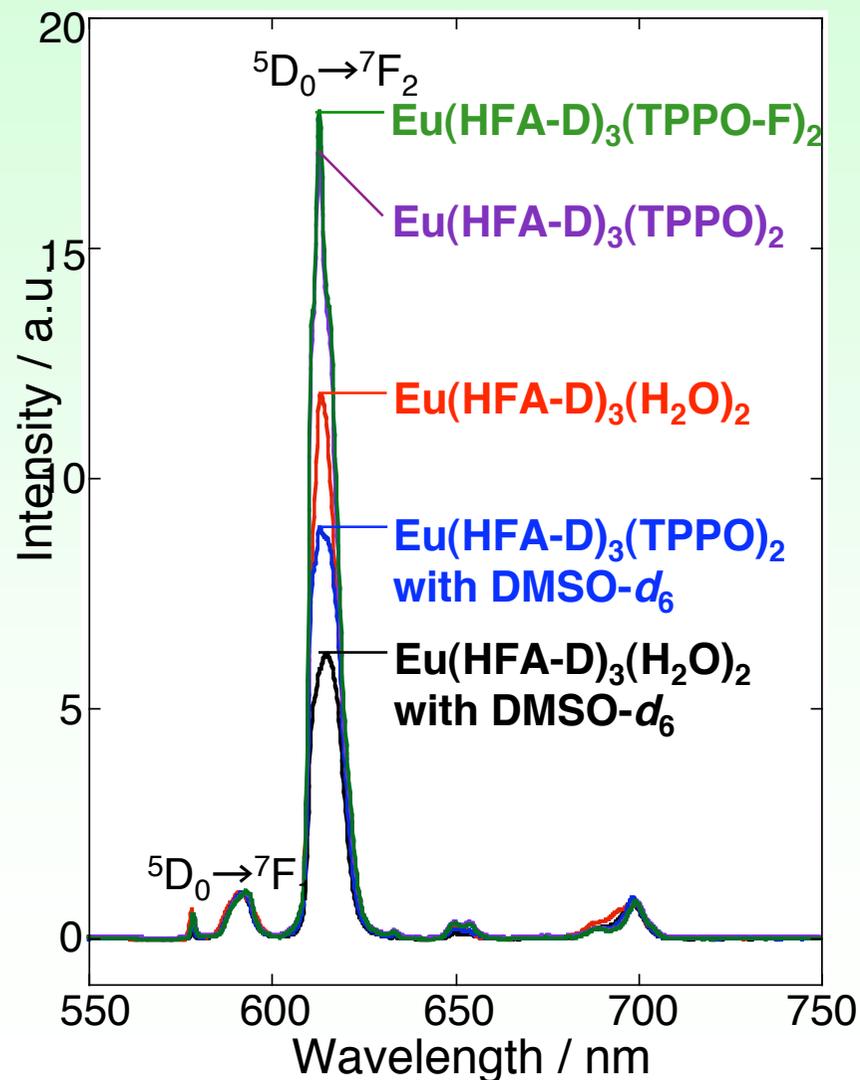
Eu(hfa-D)₃(TPPO)₂



Anti Square Prism structure
with low vibrational P=O sites

非対称構造によって許容化された電子遷移

レーザー発振材料としての希土類錯体



発光速度: $1.05 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$

発光量子収率: 75%

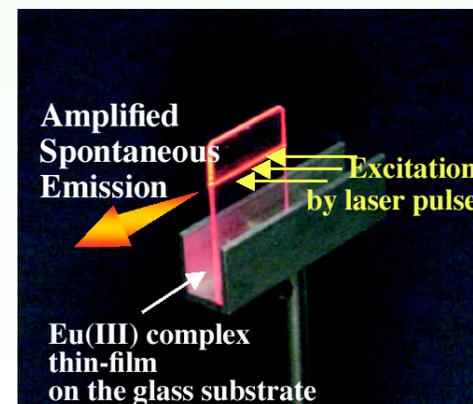
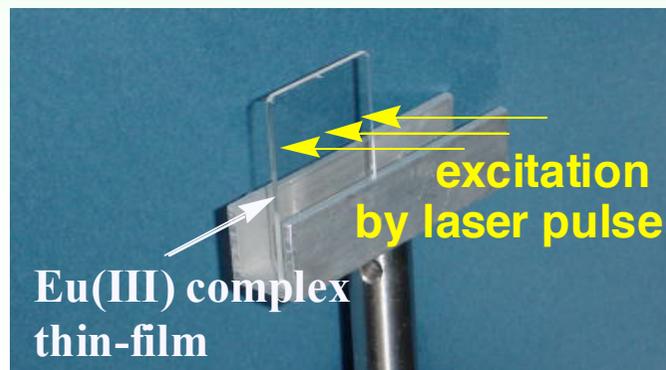
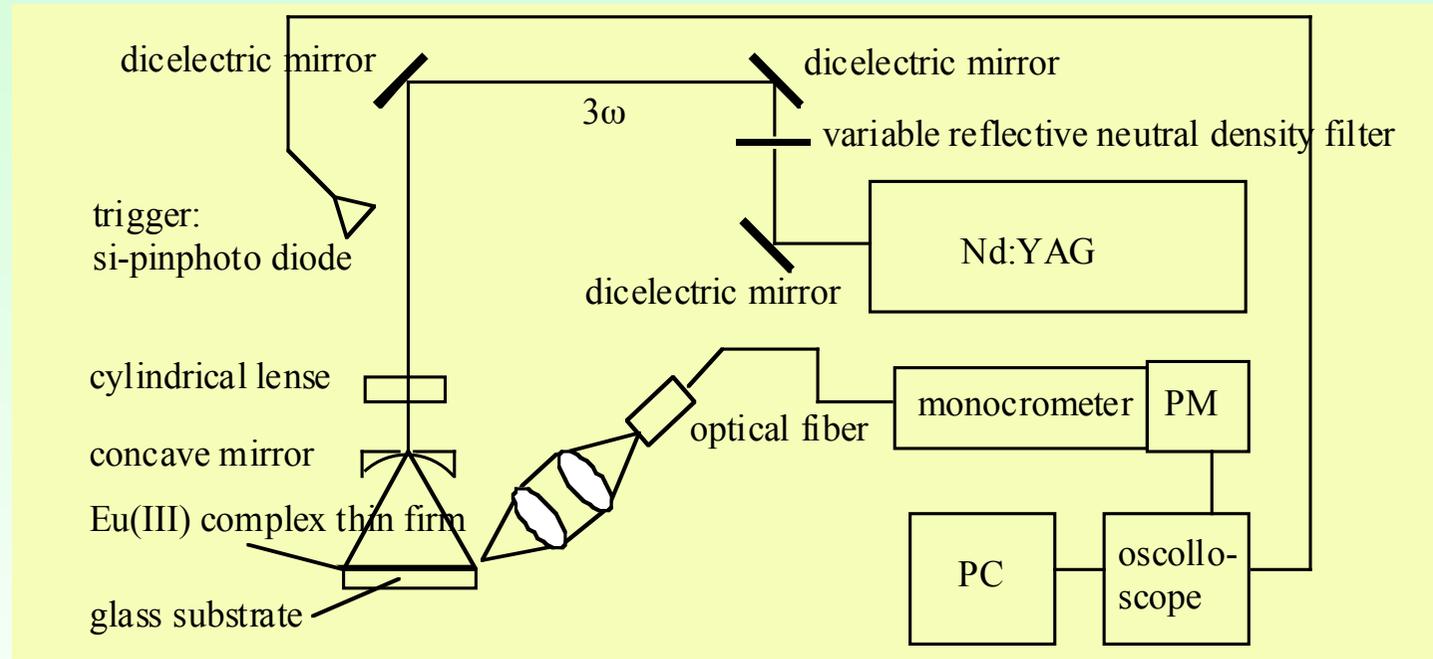
(PMMA中、0.7 wt%)

従来のEu(III)錯体に較べ
高い発光量子効率と
速い発光速度を実現

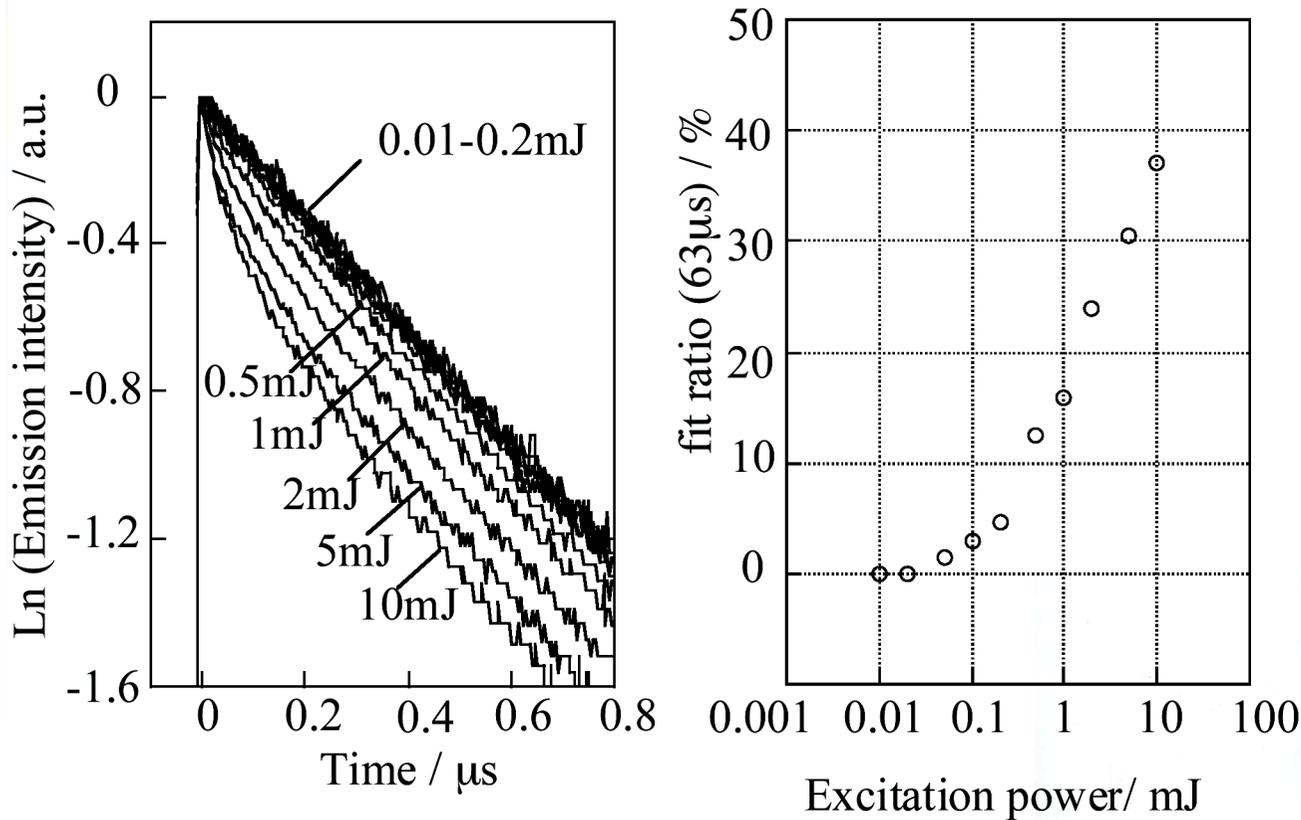
Y. Hasegawa,

J. Phys. Chem. A (2003).など

強発光Eu(III)錯体を含むポリマー薄膜の レーザー発振 (ASE測定)



Eu(III)錯体を含む薄膜の発光寿命



Y. Hasegawa,
Appl. Phys. Lett. (2003).
Chem. Phys. Lett. (2004).
Angew. Chem., in contri.

**Eu(III)錯体を含むポリマーの
 ASE直接観測に成功**

プラスチックで
 レーザー光発振
 大阪大学 阪大など

2003.10.27.
 日本経済新聞
 朝刊

に電用で容易な可能性が
 ある。大阪、三波電機ほか
 静岡大学、九州大学のチ
 ームが開発した。光を当
 てると発光する特殊な希
 土類イオンをプラスチッ
 クに混ぜる。光の当て方
 を工夫し、光を増幅させ
 る構造をプラスチックに
 作り込めば、希土類イオ
 ンが受けた光の波長や方
 角がそろってレーザー光
 になるという。
 照射した光をレーザー
 光に変換する効率は七五
 %。出力は半導体レサ
 ーと同程度だが、さらに
 高められる可能性がある
 という。プラスチック内のイ
 オンを数えて赤や青
 緑など異なる色のレサ
 ー光を得られるという。
 レーザー光を放つプラ
 スチックは一般的な半導
 体レーザーよりも簡単に
 成型加工しやすい。大量
 生産できるため、生産コ
 ストも安くなると思われる。
 光コンピュータの
 ほか、軽くて小さい医療
 用レーザーや光伝送
 の増幅器などに応用され
 るという。今後、発光寿
 命を延ばすことも取り
 組む。日経 2003/10/27

強発光希土類錯体の工業化（ルミシス）



Eu(III)錯体の
発光量子収率：



重アセトン中

99.7%

PMMA中

75%



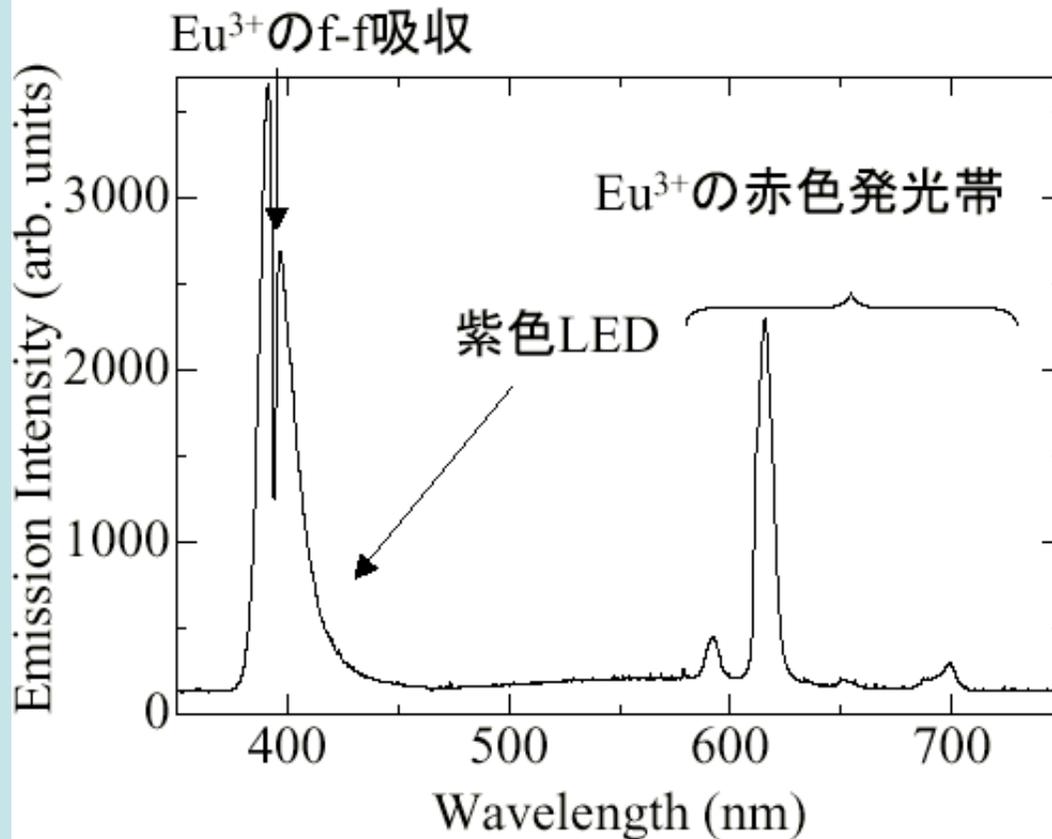
THE INVENTION DISCLOSURE

LUMISIS

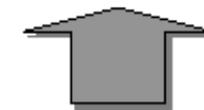
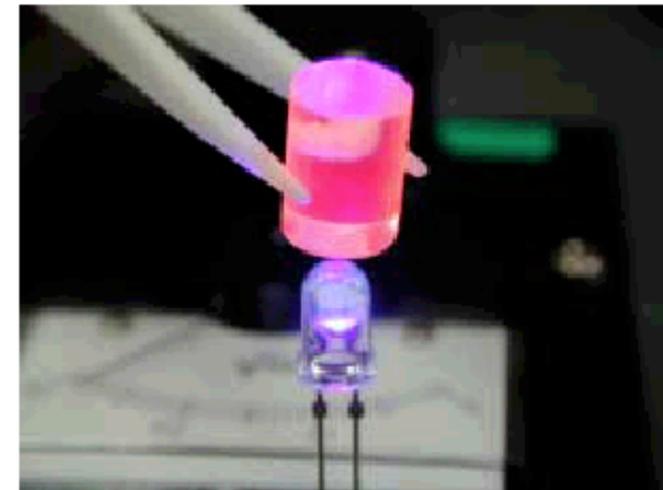
ルミシス
研究室から生まれた
未知の光が、
21世紀を照らす。

セントラルテック株式会社

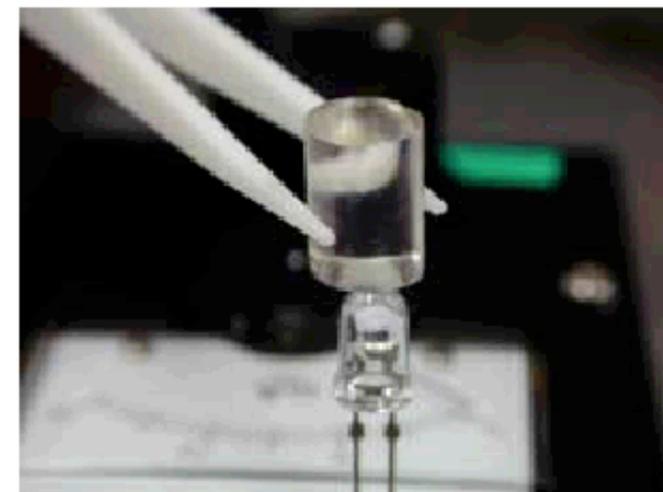
青色LED とルミシスの組み合わせ



ピーク波長395nmで発光する紫色LEDの上にEu錯体をかぶせて測定。Eu³⁺のf-f吸収スペクトル(394nm)の位置でスペクトルに穴が空き、Eu³⁺の赤色発光帯が発光している。



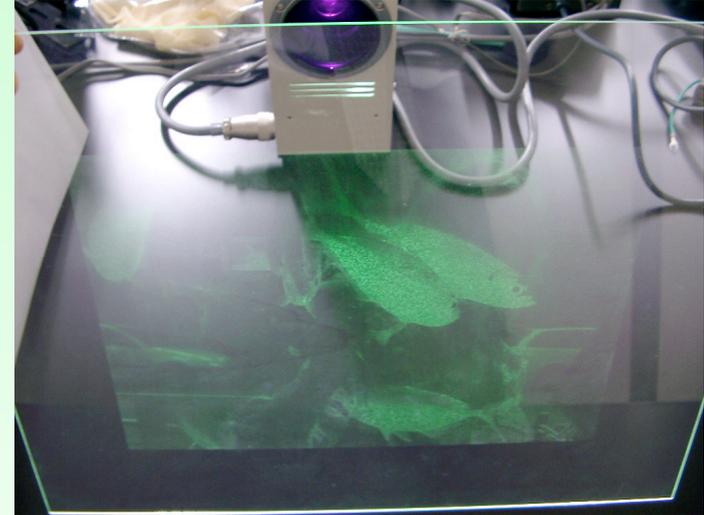
LED点灯



最後に：希土類錯体と芸術分野の融合



和紙と希土類錯体を組み合わせたアート照明
京都・花灯路にて (2005.3.11-21)



希土類錯体を使った絵画

まとめ

- 1) 希土類錯体は分子設計により、その発光特性を制御可能。
- 2) 希土類錯体を用いた応用は、光情報機能材料だけでなく様々な展開が可能になる。