

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成 30 年度

受付番号 201860315

氏名 平井 悠一

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地（派遣先国名）用務地： Cachan（国名：フランス）
2. 研究課題名（和文）※研究課題名は申請時のものと違わないように記載すること。
物理的な刺激応答性を示す発光材料の開発と流体力学への展開
3. 派遣期間：平成 30 年 4 月 12 日 ~ 令和 2 年 4 月 9 日
4. 受入機関名及び部局名
CNRS/ENS Paris-Saclay PPSM Laboratory
5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意 (A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入も可)**
(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)
(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1~4 に記入の上、併せて提出すること。

成果① トリボルミネッセンスの測定

UV 照射による発光（フォトルミネッセンス: PL）とは異なり、トリボルミネッセンス（TL）では、1) 印加する応力の大きさや 2) サンプルの結晶サイズに応じて発光強度が変化すること、また 3) 力学パルスによる励起方法が未確立であることが原因となり、その学理解明が発展途上にある。そこで、本研究課題の最も大きな目的の 1 つとして TL の定量的な測定による光物理定数を交えた議論を設定した。

TL 測定で最も一般的な「ドロップタワー方式」は、任意の高さから一定質量の鋼球を落下させることで、サンプルが受けるエネルギーに対する発光強度の相関を相対的に調べるものである。しかし、この方法では平板サンプルと鋼球の接触が常に「点」で起こる上に対象サンプルの発光強度はサンプルの状態に依存するため、光物性を議論するための絶対的パラメータとして採用することが難しい。そこで、発光強度ではなく発光寿命を測定するために衝撃波の導入を検討した。衝撃波は音速を超える流体の不連続な圧力変化であり、高速で衝突する「面」と捉えることができると考えた。衝撃波は無隔膜衝撃波管を用いて発生させ、管端部に設置したピエゾ圧力素子と光増倍管を同期することで圧力と光子数の時間に対するプロファイルを記録した（図 2 中央）。

測定対象の希土類錯体ポリマーのうち、Eu 錯体・Tb 錯体ともに PL の寿命と比べて TL の寿命の方が短くなった。これは、衝撃波自体が圧力波であり大気圧より酸素分圧が高いためであると考えられる。設備の都合上、不活性ガスで衝撃波を発生させることができないため、物性比較の際には同一条件（初期圧力・温度）で測定を行う必要があることがわかった。

TL と PL の違いを最も明確に捉えるサンプルとして Tb と Eu を混合した希土類錯体ポリマーを用いて同様に実験を行った。先行研究において、特定の Tb/Eu 混合ポリマーにおいて TL と PL の発光色が異なることを報告しており、これらの発光寿命の違いから光物性の違いを明らかにできると考えた。Tb/Eu 混合型希土類錯体において Tb から Eu へのエネルギー移動効率を求めるためには、Tb

中心の発光寿命を測定する必要がある。そこで、既述の実験系にバンドパスフィルターを導入し、Tb と Eu を異なる比率で含む 3 つの錯体ポリマー (Tb100%・Tb_{0.5}Eu_{0.5}・Tb_{0.91}Eu_{0.09}) の TL 寿命を比較した。その結果、Tb の PL 寿命が Eu の混合により最大で 50%程減少したのに対し、TL 寿命の減衰幅は 20%に留まった。これは Tb の緑色発光が TL でより強く観測される結果 (例. 赤色 PL/黄色 TL、黄色 PL/緑色 TL) を反映しており、図 2 中のハサミで表したようにエネルギー移動過程が抑制されている可能性が示された。この原因は TL と PL の根本的な違いに由来すると考えられる。UV 照射により見られる粉体の PL は、光が照射された粒子の表面全体における発光であるのに対し、TL は粒子が粉砕された際の破砕面でのみ観測される。つまり、励起種は破砕面に局在化しており、結晶表面全体に亘るものではない。さらに「粉砕→励起→発光」の過程において、励起種同士はエネルギー移動可能な距離のオーダーを超えて物理的に引き離されていることが想定される。したがってエネルギー移動に関するあらゆる経路が PL と比べて大幅に抑制 (もしくは遮断) されている可能性があり、本来 PL では失われるはずの Tb 励起状態が失活せず緑色発光として観測されると考えた。これは TL が「原子的」な発光と表現される理由の 1 つでもあると言える。

本検討から、アンテナ部位となる有機配位子を紫外光により励起することで、エネルギー移動プロセスに支配された発光を示す PL に対し、TL においては希土類イオンの直接的な f-f 遷移により発光を示している可能性が定量的に示唆され、これを TL における「f-f 優先則」として下記論文 1) に発表した。ここでは 2 種類の Tb/Eu 混合型錯体ポリマーにおける TL と PL の違いを発光寿命から議論したが、この差が大きい小さいか、また他のタイプの錯体で同様に観測されるかなど、今後の発展が期待される。

これらの成果は論文 (*J. Phys. Chem. C*, 123, 44, 2019, 27251-27256.) で報告し、また日本化学会第 99 春季年会 (2019 年 3 月、口頭)、10th International Conference on f-Elements (2018 年 9 月、ポスター) にて発表を行った。

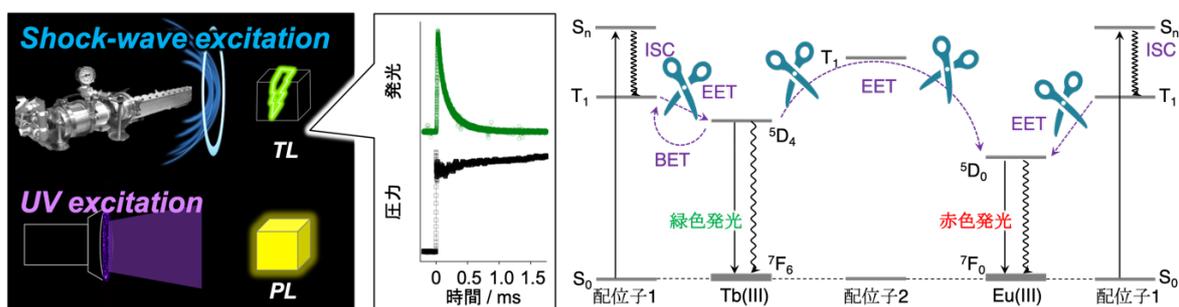


図 1. (左) 衝撃波による TL と紫外光による PL のイメージ、(中央) TL 寿命測定により実際に得られる発光と圧力の時間依存プロファイル、(右) TL において予想されるエネルギー移動プロセスの概略図

成果② トリボルミネッセンスの分子設計

分子開発の観点からは、希土類錯体ポリマーの立体構造を側鎖の化学修飾により制御する方法を考えた。結晶を破壊することで観測される TL は、その前後で分子の分解等が起こらないことから、化学結合ではなく分子間パッキングが破壊されることで生じると考えられる。また、その発光強度が必ずしも紫外光励起による PL の発光量子収率と一致しないことから、TL 効率は分子間パッキングの破壊効率に比例しており、これらは分子間の相互作用に支配されると予想される。そこで、すでに報告されているフランを架橋部位にもつ希土類錯体ポリマーの側鎖をフェニル基、トリル基、シクロヘキシル基と変化させることで水素結合の数を制御し、その TL 特性を検討した (図 2 左)。

いずれの分子も同様の PL 効率を示すにも関わらず、水素結合の最も多い [Ln(hfa)₃(Cy)]₃ では TL は観測されなかった。したがって、水素結合の数を制御することで機械刺激への応答性を変化させることが可能であり、より堅牢な構造の分子では TL が起こりにくくなることが示された。また、Tb と Eu を混合した錯体ポリマー [Tb_{0.5}Eu_{0.5}(hfa)₃(Tol)]₃ (Tb/Eu = 1, 10) においては、TL と PL で発光色の違い (Tb/Eu の発光強度比の違い) が観測された (図 2 右)。これは、粉砕による発光と紫外光励起による発光がそれぞれ異なる光物理過程を介して発生していることを示唆しており、既報に次いで

二例目の報告となる。ここで観測された TL スペクトルも既報と同様に、Tb の Eu に対する相対強度が PL のものと比べて大きくなった（緑色発光が優位となった）。希土類イオンの直接励起による発光効率との比較から、粉碎時には PL のような紫外光による配位子励起過程よりも金属イオンの直接励起過程の方が支配的になることが示唆された。

本成果については論文 (*Inorg. Chem.* 57, 2018, 14653-14659.) が採択されており、また国際会議 43rd International Conference on Coordination Chemistry (2018 年 8 月、ポスター) における発表で Poster Presentation Award を受賞している。

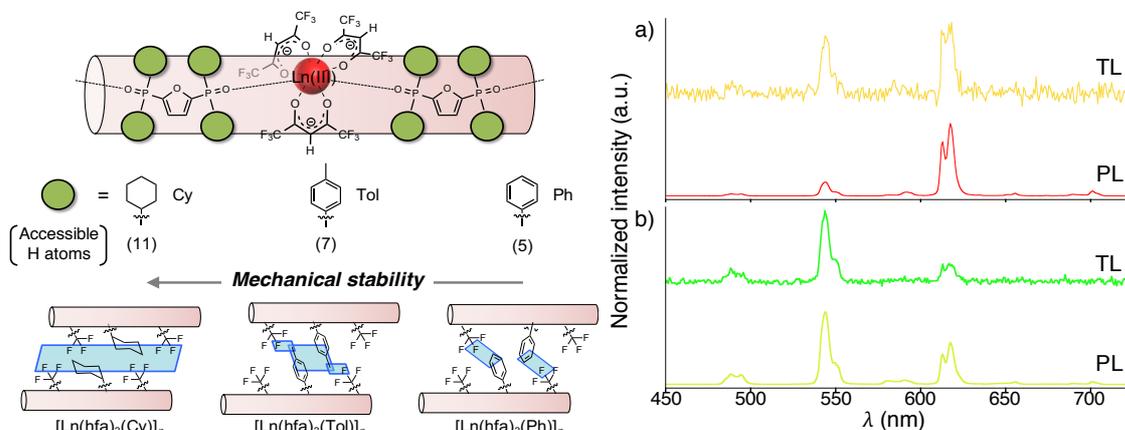


図 2. (左) トリボルミネセンス希土類錯体ポリマーの分子設計 (右) 希土類イオン混合錯体ポリマー $[\text{Tb,Eu}(\text{hfa})(\text{Tol})]_n$ における TL/PL スペクトル (a: Tb/Eu = 1, b: Tb/Eu = 10)

成果③ 機械刺激応答性有機部位の探索

上述のように希土類錯体の TL を PL 特性から切り離して考えれば、有機部位の構造から錯体全体の機械特性を制御できる可能性があり、ここでは磨砕等の機械刺激により発光色が変化するメカノフルオロクロミズム (以下 MFC) 分子に焦点を当てた研究も遂行した。MFC はホウ素-β ジケトン化合物や Au(I)錯体などを中心にここ 10 年ほどで報告例が増えており、結晶-結晶または結晶-アモルファス相転移による分子配列の変化が発光波長や強度の変化をもたらす原因として報告されている。本研究では有機物のみで構成される新しい分子群を見出し、系統的に評価することを目的として、合成化学の観点からも多様性に富むピレン誘導体に着目した。

まずは置換基の柔軟性・立体構造が MFC 特性に与える影響を検討するために、すでに固体で青色発光を示すことが知られている amidophosphonate 誘導体について調べた。その結果、メチル基、イソプロピル基、フェニル基を有するいずれの誘導体も粉碎により発光色が青色から緑色に変化することが明らかとなった (図 3 中 AP1, AP2, AP3)。重心波長の変化の幅は $\text{AP1} > \text{AP2} > \text{AP3}$ となったことから、AP3 ではフェニル基が分子間の相互作用に寄与しており、粉碎による変化を妨げたと考えられる。また、時間相関単一光子計数 (TCSPC) 方式の蛍光寿命測定と発光寿命の多成分解析の結果、青色領域に見られた 1 ns 以下の短寿命成分が粉碎により消失し、45 ns 以上の長寿命成分が出現することから、粉碎により monomer 様から excimer 様へと分子配列が変化したと考えた。実際に発光スペクトルにおいても、青色領域に見られた先鋭なスペクトルが粉碎後に消失し、全ての化合物において 500 nm を中心とする幅広いスペクトルに変化する。また、興味深いことにこれらの長波長シフトした発光は室温では維持されず、固体状態で逆戻り反応が起こることも明らかとなった。粉碎により全ての化合物が非常に似通った発光スペクトルを示すのに対し、逆戻り反応の挙動は化合物ごとに大きく異なった (図 3 左、赤線および緑線)。最も速い逆戻り反応を示した AP2 では室温において重心波長が粉碎前の 81% まで回復したが、AP1 では 28% に留まった。また室温で逆戻り反応を示さなかった AP3 が 50°C にて 30 分間加熱することで 84% の回復を示した一方で、AP1 では加熱による逆戻り反応の加速は生じなかった。逆戻り反応における発光波長変化を時間に対して外挿すると、AP2 のみが室温で粉碎前の波長に到達することが予想された (図 3 右)。したがって、側鎖の柔軟性・運動性の度合いが固体状態の分子の再配列に大きく関与すると考えられる。特にイソプロピル基の部分的な C-C 回転は、固体状態において 200 K でも相転移を誘起することが知られてい

る。また、強いフェニル基同士の相互作用はフェニル基の回転障壁を引き上げる要因となることから、AP1-3 の逆戻り反応はこれら側鎖の運動性により説明できる。室温における固体状態での相転移に関する知見は、再結晶溶媒を必要としない自己修復型の機械刺激応答性材料を模索する上でも重要となる。

以上の結果は論文 (*Photochem. Photobiol. Sci.* **19**, **2020**, 229-234) に採択されており、日本化学会第 99 春季年会 (2019 年 3 月、口頭)、The 29th International Conference on Photochemistry (2019 年 7 月、ポスター)、9th International Symposium On Photochromism (2019 年 9 月、ポスター) にて発表している。さらに、その他のピレン誘導体 (アクリレート) に関する論文 1 報が審査中、2 報 (結晶多型・置換基のかさ高さと MFC 特性の系統的検討) を執筆中である。本研究に関しては、フランス・École Polytechnique の L. Bodelot 教授 (固体力学) および Université Paris-Sud の R. Guillot 博士 (結晶学)、ポーランド・University of Łódź の A. Piotrowicz 教授、および J. Zakrzewski 教授 (有機化学) と共同で研究を展開した。

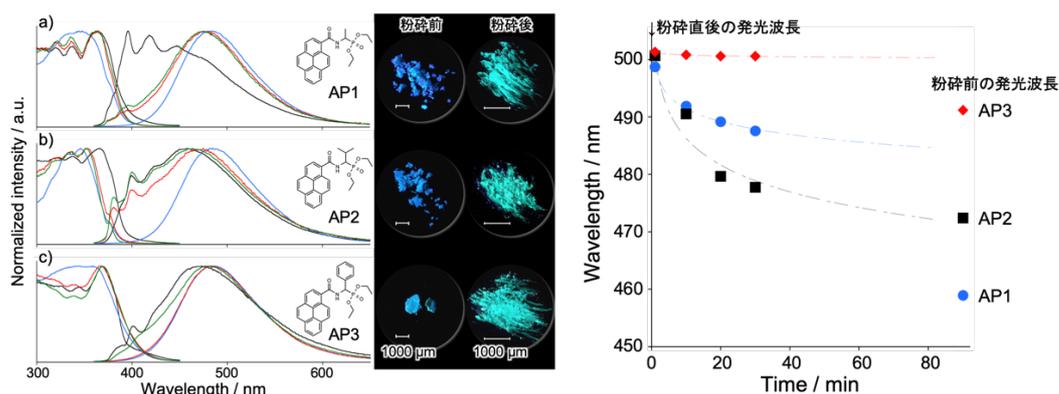


図 3. (左) 励起・発光スペクトル a) AP1、b) AP2、c) AP3 (黒: 粉碎前, 青: 粉碎後, 赤: 粉碎後 30 分静置@室温, 緑: 粉碎後 30 分静置@室温 + 30 分加熱@50°C、 $\lambda_{ex} = 340$ nm, $\lambda_{em} = 480$ nm)、(中央) 粉碎前後における光学顕微鏡下での写真 ($\lambda_{ex} = 365$ nm)、(右) 粉碎後の発光波長の時間変化@室温