

■ はじめに

円偏光発光(Circular Polarized Luminescence: CPL)は左右円偏光に強度差のある発光のことを言い、3Dディスプレイの光源やセキュリティシステムへの応用が期待されている。また、希土類元素は、発光の色純度の高いこと、発光寿命が長いことなどから、発光材料として幅広く応用されている。希土類イオンは非常に弱い発光しか示さないのに対し、有機分子を配位させた希土類錯体は、より効率のよい発光を得ることが可能である。円偏光発光を示す材料の中でも、希土類錯体($g_{lum} > 0.1$)は有機分子($g_{lum} < 0.01$)よりも著しく高い円偏光値を示すことができる。希土類錯体の高い円偏光度を示すことで注目されている。しかし、キラル構造を有する希土類錯体は、高い発光円偏光度を示すものの、高強度の発光と両立できないという問題点がある。本研究では、アルコール溶媒中で発光特性キラルEu(III)錯体であるEuropium tris[3-(trifluoromethylhydroxymethylene)-(+)-camphorate] ($Eu(D-facam)_3$)に塩化テトラメチルアセテート (TMAOAc)を作用させることで、発光強度を大幅に増強させられるとともに、高い発光円偏光度が得られることを見出した。

■ 実験

溶媒に1-ブタノールを用い、0.2 mmol/Lの $Eu(D-facam)_3$ 錯体に対して、塩化テトラメチルアセテート(TMAOAc)を $[TMAOAc]/[Eu(D-facam)_3] = 0, 5, 10$ の濃度比になるよう溶液を調製した。各溶液について、発光スペクトル測定及びCPLスペクトル測定を行った。比較として、塩化テトラメチルアンモニウム(TMABF₄)、塩化テトラメチルヘキサフルオロホスファート(TMABF₆)および塩化テトラメチルテトラフルオロボラート(TMABF₄)を用いた溶液も同様に調製し、発光スペクトル測定を行った。

■ 結果と考察

$Eu(D-facam)_3$ 及び $Eu(D-facam)_3/TMA^+$ 塩溶液の発光スペクトルFig. 1を示す。その結果、 $Eu(D-facam)_3$ の発光特性は明らかなアニオン依存性が見られた。一方、 TMA^+ 塩の添加により、BF₄⁻とPF₆⁻の場合では、 $Eu(D-facam)_3$ 単体の発光に比べての増強は弱いのだが、Cl⁻とOAc⁻の場合では、劇的な発光増強が見られた。特に、TMAOAcの場合は、170倍まで増強された。また、 TMA^+ 塩の濃度の増加に伴い、発光強度の増大が認められた。特に、 $[Eu(D-facam)_3]:[TMAOAc]=1:80$ の場合、 $Eu(D-facam)_3$ の

最強発光は310倍まで増強した。さらに、 $Eu(D-facam)_3/TMAOAc$ 溶液の円偏光発光CPLを測定した。単体溶液ではCPLが観測されなかったのに対し、TMAOAcを添加することでCPLシグナルが発現された。発光の非対称性因子 g_{lum} はTMAOAcの増加により、-0.63を示した。

この発光増強メカニズムについて詳細に検討するために、Eu錯体のエネルギー遷移と構造について解析をした。主要な光物理学的パラメータを用いて評価したところ、TMAOAcの存在下で、Eu(III)錯体の振動失活が抑制されて、エネルギー移動の効率が大幅に向上した。また、 $Eu(D-facam)_3$ とTMAOAcの間の相互作用は、発光分析、円偏光二色性分光法、フーリエ変換赤外分光法、質量分析により確認された。

本研究では、TMAOAcと $Eu(D-facam)_3$ の相互作用によって、高い発光強度と優れた円偏光発光を両立して得られることが明らかとなった。このような超高円偏光発光Eu(III)錯体は、光機能性材料に応用として期待される。

■ 特許関係

「発光材料およびその用途」特願2021-109402, 2020/6,
(出願人)千葉大学、
(発明者)小林範久、中村一希、リシエイ

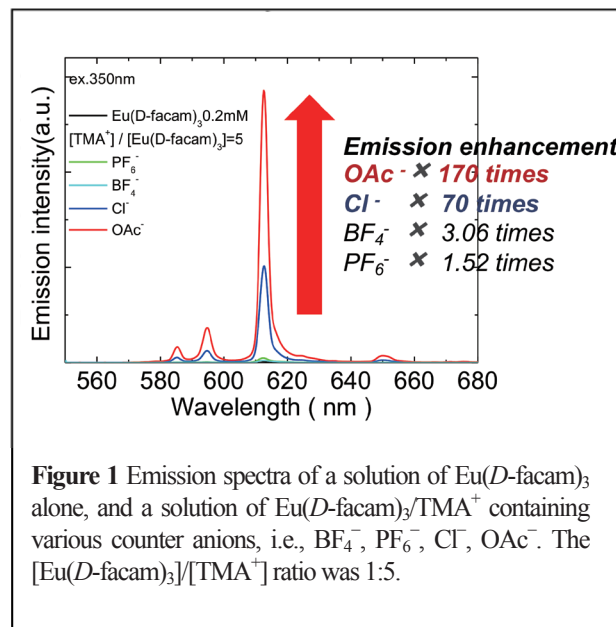


Figure 1 Emission spectra of a solution of $Eu(D-facam)_3$ alone, and a solution of $Eu(D-facam)_3/TMA^+$ containing various counter anions, i.e., BF₄⁻, PF₆⁻, Cl⁻, OAc⁻. The $[Eu(D-facam)_3]:[TMA^+]$ ratio was 1:5.

代表発表者 **李 子瑩(り しえい)**
所 属 **千葉大学大学院 融合理工学府
先進理化学専攻 物質科学コース**
問合せ先 **〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
TEL: 043-290-3457 FAX: 043-290-3457
小林範久・中村一希研究室**

■キーワード: (1) 希土類錯体
(2) アニオンセンシング
(3) 円偏光発光