ラメラ構造を有する希土類錯体の結晶破砕と光発現

Triboluminescence Mechanism of Rare Earth Complexes with Lamellar Structure

青山学院大学　　長谷川　美貴

およそ 400 年前、F. Bacon は自身の哲学書にショ糖の破砕時の青色発光を紹介し「トリボルミネッセンス」（以下 TL）という言葉で初めて表現した。現在でも、TL の原理は憶測の域に留まっている。例えば、ショ糖の青色 TL は、破砕時の大気中の窒素が発光源であるか、破砕時の誘電性がショ糖を発光させたのか、議論は収束していない。本研究は、分子性結晶の破砕時に生じるエネルギーの光変換の増強について希土類(Ln)錯体により発現させ原理を明らかにすることを目的にしている。Ln 錯体は、芳香族配位子がユウロピウム(Eu)などの希土類イオンと結合すると、芳香族の UV 光励起を駆動力として、分子内エネルギー移動が生じ Eu が発光する。これをアンテナ効果という。ここでは、UV を駆動力とした発光を PL(Photoluminescence)とし、TL と比較し、TL の現象の定量的解釈と発現機構について明らかにした。

機械的に与えている刺激の定量化は TL の強さを評価する際に重要である。これまでにレーザーによる圧力や、圧縮ガスの爆発的な刺激などによる刺激の定量化の報告がなされている。私たちは、自然落下を利用したドロップタワーシステム(DTS)を改良した自作の装置を開発し、機械的刺激の定量化と、その場発光測定を可能にした。DTS はステンレス球の落下点に試料を置き、台座にあけた穴に光ファイバーの先端を設置し高精度かつ高速走査可能な分光器に接続させて TL スペクトルを測定した。

Ln にユウロピウム(Eu)およびテルビウム(Tb)を用い、有機配位子 L^{val} を結合させるとキラルな錯体が得られる。これらはいずれも再結晶によりキラル結晶となり、異方性を伴って分子が head-to-tail 型で積層していることが明らかになった。更に Gd を用いると同様の構造を示す。Gd 自身は発光しないため、有機配位子が錯形成時と同じ分子構造および電子構造を有するものとして配位子のエネルギードナー性を議論することが常套手段となっている。ここでは興味深いことに GdL^{val} の配位子に局在化した電子遷移が TL として得られ、その波長位置は PL 測定による蛍光帯と対応した。すなわち、EuL^{val} も TbL^{val} も非常にそれぞれ金属イオンに固有の赤色および緑色の TL を示すが、これらの発光は PL の場合と同様に機械的刺激により配位子が励起状態になり、これを駆動力としていること、すなわち光アンテナ効果によることが明らかになった。また刺激前後の化学反応の可能性については FT-IR と計算化学により新たな考察を試みた。

本研究の一部は、山田科学振興財団の支援により行われました。この場をお借りして御礼申し上げます。

【キーワード】レアアース、発光、結晶破砕、ラメラ構造、キラル、計算化学

【参考文献】

- F. Bacon,“The Advancement of Learning”, Macmillan, Novem Organum, London, **1605**, p. 209, Book IV, Ch. III.
- M. Hasegawa, Y. Hasegawa, ‘Chapter 7: Triboluminescence of Lanthanide Complexes’, “*Soft Crystals*”, Edt. Masako Kato and Kazuyuki Ishii, **2023**, *Springer Nature*, pp105-130.
- 長谷川美貴，　大曲仁美，　“自然落下現象を適用した希土類錯体のトリボルミネッセンス評価” *日本画像学会誌*, **2020**, 59, p.325.
- M. Hasegawa, D. Iwasawa, *et al.*, *ChemPlusChem*, **2020**, 83, p.294.
- R. Ohno, N. Nakayama, S. Ito, M. Kato, K. Ishii and M. Hasegawa, *et al.*, **2025**, *in submission*.