

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15519

研究課題名（和文）単一結晶に注目したトリボルミネッセンスの定量評価とメカニズム解明

研究課題名（英文）Single Crystal Investigation of Triboluminescence

研究代表者

大曲 駿（Omagari, Shun）

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：20836473

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題は蛍光顕微鏡と原子間力顕微鏡を組み合わせたハイブリッド顕微鏡によって、トリボルミネッセンス（結晶の粉碎に伴って発光する現象）を単一マイクロ結晶レベルで観察し、そのメカニズムの解明を試みるものである。本研究課題を通じて、サブマイクロサイズの結晶の効率的な生成方法確立し、またマイクロレベルはバルクレベルとは異なる状態にあり、トリボルミネッセンスが発現しない状態にあることも明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トリボルミネッセンスの歴史は長く、400年以上前から知られた現象である。その一方で、そのメカニズムについては、トリボルミネッセンスを示す結晶の統計を取り、その共通点から推測したものであり、憶測の域を超えない。本研究は、より理学的に有意義な直接的かつ定量性の為に蛍光顕微鏡と原子間力顕微鏡の同時測定を行い、バルクレベルとマイクロレベルではトリボルミネッセンスの挙動が異なることを初めて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, we used a hybrid microscope consisting of fluorescence microscope and atomic force microscope to investigate the mechanism of triboluminescence (luminescence when a crystal is fractured) at single microcrystal level. We have established an efficient method to create sub-micron crystals, and that we have also discovered that triboluminescence is not observed under microscopic scale.

研究分野：機能性発光材料

キーワード：トリボルミネッセンス 蛍光顕微鏡 原子間力顕微鏡 希土類

1. 研究開始当初の背景

トリボルミネッセンスとは、化合物を粉碎した際に発光する現象である。この機能物性は有機・無機化合物の両方で数多く報告されており、視覚的に容易に判別できるという利点を活かした次世代センサー材料として注目を集めている。トリボルミネッセンスは少なくとも400年以上前から知られており、化合物の粉碎に伴う電荷分離→再結合によって発光中心を励起していると考えられているが、そのメカニズムは一般性を含め未だに憶測の域を超えない。トリボルミネッセンスの発光効率やメカニズムの特定を妨げる要因として、現象が短時間でマクロからミクروسケールにかけて進行することが挙げられる。マクロスケールでは粒径、粒子の数、力学的な刺激の印加方法、印加した力等が影響し、ミクروسケールでは結合のエネルギー、発光中心の励起状態の生成効率、各発光中心の発光物性等が影響する。以上より、この現象は多くのパラメーターを考慮しながら比較的短時間で測定しなければならない現象である。そのため、強いトリボルミネッセンス性化合物の創出に関する明確な設計指針が無いのみならず、「強いトリボルミネッセンス」という指標をどのように定義するかも明確にならない。



Fig.1 トリボルミネッセンス。

以上より、「強い」トリボルミネッセンスを示す材料の合理的な設計指針を得るためには、その定量的な評価方法を確立した上で、そのメカニズムを解明することで具体的にどのような要因が影響するのかを明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、単一マイクロ結晶のトリボルミネッセンスを定量的に測定し、そのメカニズムを解明するとともに、トリボルミネッセンスを示す化合物の設計指針を構築することを目的とした。具体的には、蛍光顕微鏡と原子間力顕微鏡を用いたハイブリッド顕微鏡を用い、単一マイクロ結晶に対して原子間力顕微鏡の探針で粉碎し、その発光を蛍光顕微鏡で観測し、印可圧力とそれに伴う発光物性の相関を明確にしたままその発光メカニズムを解明する。

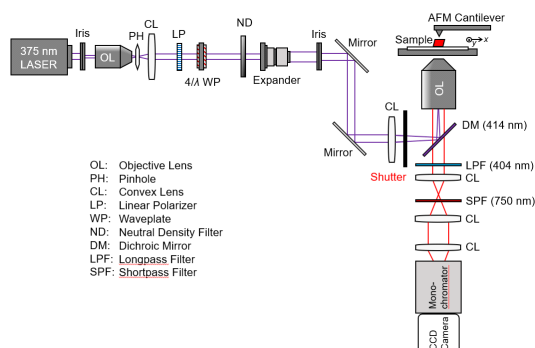


Fig.2 蛍光顕微鏡と原子間力顕微鏡によるハイブリッド顕微鏡の装置構成。

3. 研究の方法

【測定手法】

本研究では蛍光顕微鏡と原子間力顕微鏡を組み合わせたハイブリッド顕微鏡を用いる。その装置構成を Fig.2 に示す。原子間力顕微鏡ではダイヤモンドコーティングが施されたばね定数の大きいカンチレバー（探針）を用い、複数の結晶の高さプロファイルを測定した後、適切な結晶に対して圧力を印可し、そのフォースカーブを測定する。これと同時に、蛍光顕微鏡では結晶への印可圧力に応じて生じたトリボルミネッセンスを検出する。

【試料選択】

本研究ではミクロレベルで検出しているモノが確実に測定対象であることを保証しなければならない(アーティファクトの防止)。ここでは、「強い」トリボルミネッセンスが観測された [Eu(hfa)₃dpf]_n 配位高分子と、以前から知られている Eu(tta)₃phen 錯体に注目した (Fig.3a,b)。まず、Eu³⁺イオンの発光はイオン周りの環境の影響を受けにくく、発光波長が変化しない。また、発光スペクトルも特徴的であり、区別が容易である (Fig.3c)。すなわち、その発光スペクトルを測定すれば、ミクロレベルでも測定対象であることの保証が出来る。合成方法はいずれも既報通りに行った。なお、数百 μm サイズの結晶についてはピンセットによる粉碎でトリボルミネッセンスが観測されることを確認した。

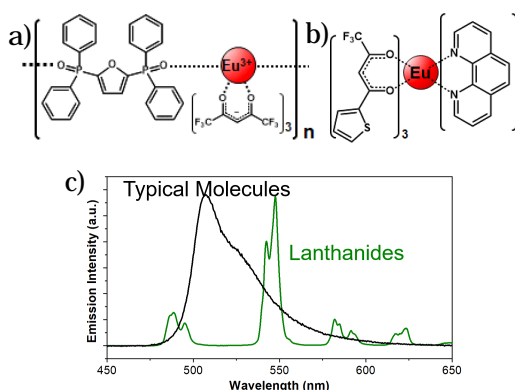


Fig.3 本研究で用いた試料。a) [Eu(hfa)₃dpf]_n 配位高分子、b) Eu(tta)₃phen、c) 一般的な有機色素と希土類の発光スペクトルの違い。

4. 研究成果

【サブマイクロ単結晶の効率的な生成方法】

本研究では、原子間力顕微鏡の対応している高さ方向の範囲、および対応している印可圧力の範囲に適合した試料の結晶を作成する必要がある。単一の結晶を測定対象とする必要があることから、以下の条件を満たす必要がある：

- サブマイクロサイズ (100 ~ 1000 nm 程度の厚み)
- 単結晶であること。
- 単一分散であること。
- サイズスケール内で結晶サイズ分布が狭いこと。
- 測定用の基板に滴下する場合に蒸発による結晶生成が抑制されること。

これらの条件を満たすことを目的とした結晶生成方法の研究報告はあまりない。実際、溶媒の蒸発による結晶析出や多溶媒 (良溶媒と貧溶媒の混合) の手法では、大きな単結晶が少数生成するため、適さないことがわかった。一方で、小さい結晶を大量に生成させるために蒸発速度や混合速度が増加させると、多結晶が生成し、これも本研究には適さなかった。

そこで、次の方法で上条件を満たすことに成功した：①有機溶媒に (比較的) 貧溶媒を選択、②飽和濃度の試料を投入、③容器を閉じた状態で高温溶解、④室温で放冷。数日後には Fig.4 に示すような微結晶が大量生成した。この方法は、他の有機色素であるペリレンや BODIPY についても同様に用いることが出来ることも確認した。これを複数回貧溶媒で洗浄し、ピペッターで少量取り出し、測定用基板に滴下した。

【蛍光顕微鏡 + 原子間力顕微鏡の同時観察】

以上の方法で作成した $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{d}(\text{p}f)]_n$ 試料の蛍光顕微鏡と原子間力顕微鏡の同時観察の結果を Fig.5 に示す。同じ像が観測されていることから、同時測定に成功したと言える。結晶サイズ (厚み) はおよそ 800nm であった。観測された結晶の内一個についてその発光スペクトルを測定したところ、バルクで観測されたものと良い一致が得られた。希土類の発光ピークの波長位置は外部環境の影響を受けないが、そのスペクトル形状は影響を受ける。良い一致が得られたことは、単一マイクロ結晶も目的の物質であることを明確に示す。これは $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ においても同様であった。

Fig.6 には $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{d}(\text{p}f)]_n$ 試料におけるフォースカーブとその際のトリボルミネッセンスの様子を示す。いずれの試料についても、トリボルミネッセンスは観測されなかった。これも、 $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ においても同様であった。

1mm サイズの $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ 単結晶に関しては長軸方向に対して垂直な破断面においてトリボルミネッセンスが観測されることが報告されている (N. Takada et al., *Synthetic Met.* 2000.)。しかし、マイクロ結晶レベルでは同方向の破断が確認されたものの、トリボルミネッセンスが観測されない結果となった。以上より、トリボルミネッセンスはマイクロ結晶レベルでは発現しないことを初めて明らかにした。これは、トリボルミネッセンスが発現するにあたって、結晶サイズ下限が存在する事を明確に示した初めての例である。

【フォトルミネッセンスとトリボルミネッセンスの違いに関するシミュレーション】

以前の報告において、 $[\text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{hfa})_3\text{d}(\text{p}t)]_n$ では、トリボルミネッセンスとフォトルミネッセンスにおいて、Eu と Tb からの発光強度の比率が異なることが明らかになっている (Y. Hirai et

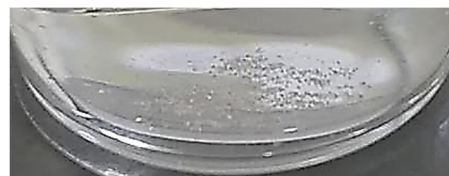


Fig.4 単一分散微単結晶.

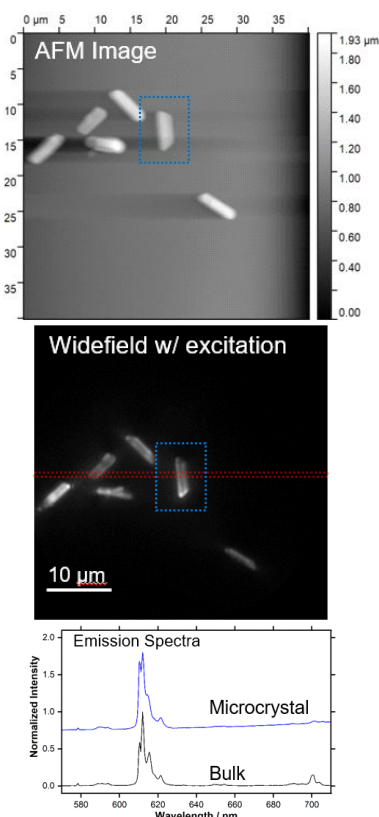


Fig.5 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{d}(\text{p}f)]_n$ の単一分散微単結晶. 上段: 原子間力顕微鏡像、中段: 蛍光顕微鏡像、下段: 単一マイクロ結晶とバルクの発光スペクトル.

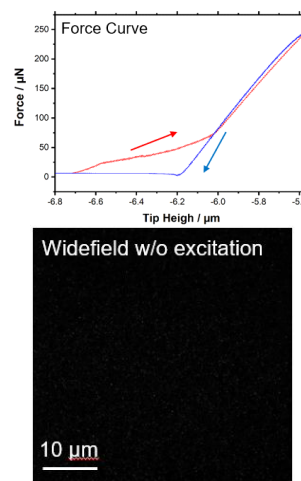


Fig.6 $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{d}(\text{p}f)]_n$ の単一マイクロ結晶の粉砕とその際の光学像. 上段: フォースカーブ、下段: 光学像.

al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, Fig.7a)。提唱されたメカニズムとして、結晶粉碎と光励起では Eu と Tb の励起経路が異なるというものであった (Fig.7b)。ここで、本研究ではもう一つの可能性として、結晶粉碎時の Tb イオンを中心としたエネルギー移動先である Eu が減少するという仮説を挙げた。これは、トリボルミネッセンスが粉碎界面で行われることから、結晶が粉碎した際に励起された Tb はそのエネルギーの受け渡し先として、粉碎されたもう一方の面に存在する Eu には、距離が長いためにエネルギー移動できないという発想である (Fig.8a)。ここでは、理論シミュレーションとしてこのモデルを使用して発光強度を計算した。

Fig.8b にその結果を示す。シミュレーションではどれだけ Tb と Eu のエネルギー移動が効率的であったとしても、フォトルミネッセンスとトリボルミネッセンスのスペクトル差を説明できないことが明らかとなった。すなわち、フォトルミネッセンスとトリボルミネッセンスのスペクトル差は、エネルギー移動では説明出来ない部分の寄与が大きく、Tb と Eu の励起効率が異なるという仮説を後押しするものである。

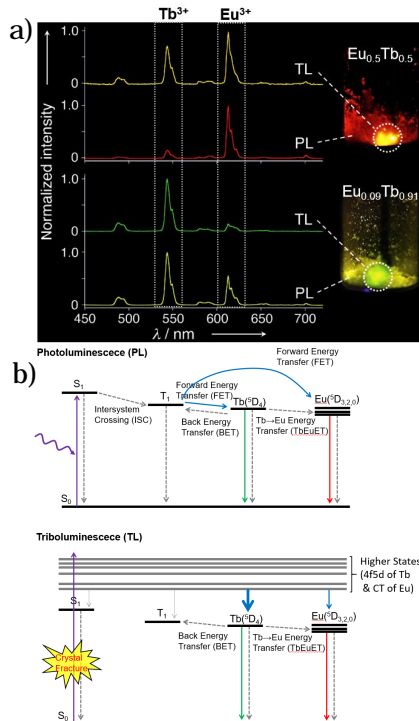


Fig.7 a) $[\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{hfa})_3\text{dppf}]_n$ のトリボルミネッセンスとフォトルミネッセンススペクトル. b) 提唱されるメカニズム.

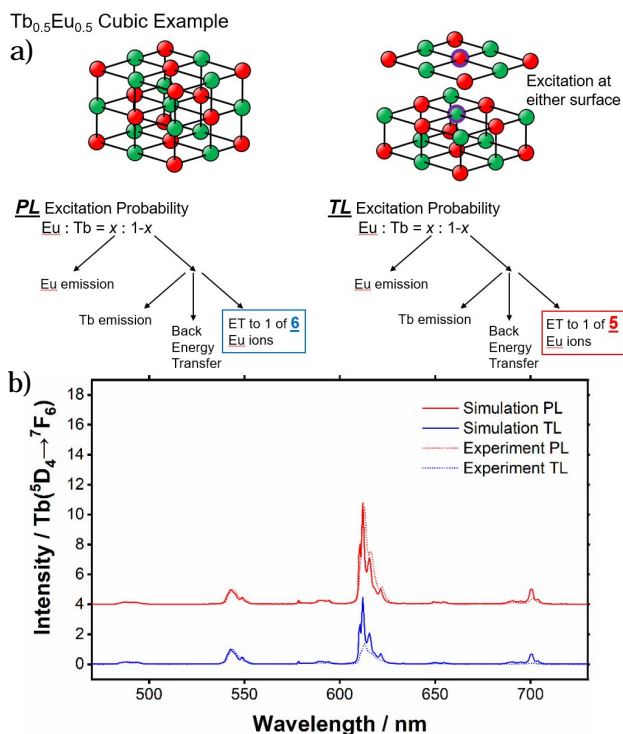


Fig.8 a) トリボルミネッセンスとフォトルミネッセンスのスペクトル差の由来に関する新しい仮説. b) シミュレーションによる比較. 多少の違いは説明できるものの、全てを説明できない.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 10件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Omagari Shun, Vacha Martin	4. 巻 22
2. 論文標題 Toward accurate measurement of the intrinsic quantum yield of lanthanide complexes with back energy transfer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 3683 ~ 3690
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP06294G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Piccinelli Fabio, Rosa Chiara De, Lazarowska Agata, Mahlik Sebastian, Grinberg Marek, Nakanishi Takayuki, Omagari Shun, Bettinelli Marco	4. 巻 499
2. 論文標題 Optical properties of Eu(III) and Tb(III) complexes with pyridine- and quinoline- based ligands under high hydrostatic pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 119179 ~ 119179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2019.119179	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大曲駿、平井悠一、パツハ・マーティン
2. 発表標題 Tb-Eu混合配位高分子におけるトリボルミネッセンスとフォトルミネッセンスのスペクトルの違いについて
3. 学会等名 2020年光化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大曲駿、平井悠一、長谷川靖哉、パツハ・マーティン
2. 発表標題 ナノスケールにおけるトリボルミネッセンスの定量評価について
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大曲駿, バッハマーティン
2. 発表標題 単一CsPbBr ₃ ナノ結晶に注目した発光物性の溶媒依存性
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shun Omagari, Martin Vacha
2. 発表標題 On the intrinsic quantum yield measurement of lanthanide complexes with back energy transfer
3. 学会等名 2021 International congress of pacific basin societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shun Omagari, Martin Vacha
2. 発表標題 The Effect of Synthetic and Post-synthetic Conditions on the Luminescent Properties of CsPbBr ₃ Nanocrystals
3. 学会等名 The 31st International Conference on Photochemistry
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------