

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02031

研究課題名(和文) 単一粒子分光解析を用いた希土類配位結晶の刺激発光機能の解明

研究課題名(英文) Mechanical luminescence properties of lanthanide coordination crystals

研究代表者

中西 貴之 (NAKANISHI, Takayuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・電子・光機能材料研究センター・主任研究員

研究者番号：30609855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の主目的は、強力な『力学刺激発光を示す希土類配位結晶』の設計指針を明らかにする材料学理の構築を行うことである。力学刺激発光を示す配位化合物の結晶に対して詳細な分光測定/解析を行い、その特異現象の光物理と刺激発光性を創出する物質設計の実証と材料化学深化を目的に研究を行なった。具体的には顕微レベルの分光測定装置を立ち上げ、粒子からの可視刺激発光測定と放射速度定数解析に必要な刺激発光寿命  $\tau$  測定および解析を行った。その結果、実際の放射速度定数の値が光励起による放射および非輻射の速度定数と大きく異なる値を示すことを単結晶粒子を用いた解析で明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では希土類配位結晶が示すユニークな光機能の解明を目指す。立ち上げた測定システムの本格運用と多角的な見地からポリマー結晶や単核錯体など多くの刺激発光体の合成、評価を進めた。その結果、温度等のパラメータの違いに対して刺激発光励起と光発光励起の本質的な物理過程に違いがあることを見出すことができた。またりん光発光性の刺激発光体としてGdを用いた配位結晶による検討の結果、刺激発光の励起寿命時間の方が一様に長くなることがわかり、刺激発光の起源には有機配位子側の励起状態の寄与が深く関わっていることが明確にできた。本研究により新たな価値が付与された新しい光機能材料の開発が進むと考えている。

研究成果の概要(英文)：The purpose of our study is to develop the materials science to clarify design guidelines for lanthanide coordination crystals that exhibit strong mechanically stimulated luminescence. Detailed spectroscopic measurements/analysis of lanthanide coordination crystals showing mechanically stimulated luminescence were performed to demonstrate the photophysics of this unique phenomenon and the design of materials that create stimulated luminescence, and to deepen materials chemistry. Specifically, we set up a microscopic spectrometer and measured the visible stimulated photo-emission from the crystals and the stimulated fluorescence lifetime  $\tau$  necessary for the analysis of the emission rate constants. As a result, we were able to show that the actual values of the emission rate constants and non-radiation rate constants using single crystalline particles are significantly different from under light-excitation and mechanically stimulated-excitation.

研究分野：希土類の材料化学

キーワード：蛍光体 希土類 配位結晶 刺激発光性

### 1. 研究開始当初の背景

刺激発光とは破壊など力学刺激により結晶固体が発光する現象である。その原理は“結晶破断”によるパルス X 線の発生(Nature, 455, 1089, 2008)や“弾性/塑性変形”によるピエゾ強電場など物質系ごとに異なり学術的に未解明な点が多くある。一方で『光や電子線の高エネルギーの励起源を用いず、シンプルな力学刺激のみで光エネルギー』を獲得できるため、新しい光機能材料としても注目される。ここではソフトな希土類配位結晶が示す刺激発光体の学理と材料化に向け、結晶粒子に注目した顕微単粒子分光解析を取り入れた新しい学術研究を進め、その特異現象の原理説明と材料設計指針を明確にする。具体的には、希土類配位化合物の単結晶を用いた顕微単粒子診断解析により、結晶構造および刺激発光を含めた光物性、破壊に関する機械特性を系統的にデータ収集し、その特徴を体系化する。本対象である希土類化合物は刺激発光に関する報告が多い反面、励起状態形成から発光へダイナミクスは未解明であり、材料設計指針を含めそのブレイクスルーが強く求められる。この背景のもと我々は、他の力学刺激発光物質と一線を画す高輝度な刺激発光体として有機分子と希土類で構成された希土類配位化合物のソフト結晶に注目してきた(Angew. Chem. Int. Ed., 56, 7171, 2017)。この一連の特異現象の原理と学理構築を行うため顕微鏡下で瞬間的な発光とその寿命計測が行える新しい単結晶粒子程度の大きさでの分光解析装置が必要であり、それを用いて既知物質および新規の刺激発光性分子群の光物性解析を行う。一般に単結晶粒子(粉体)を得ることは有機あるいは無機化合物を問わず、比較的容易である。測定対象を微小な単結晶粒子にすることで、ピュアな機能/光物性を計測できまた本系だけでなく様々な系の既知物質で未解明なままである機械刺激発光に対しても統一的な評価・考察を行えることが期待される。

### 2. 研究の目的

刺激発光は破壊など力学刺激により結晶固体が発光する現象であり、近年は学術的な見地だけでなくセキュリティなど実用的な見地から材料として注目を集めている。本研究ではソフトな希土類配位結晶が示す刺激発光体の学理とその材料化応用を指向して一粒の結晶粒子に注目した顕微鏡下での単粒子分光解析を取り入れた独自の研究を進めており、その特異現象の原理と刺激発光体創出に関する材料設計指針を明確にすることを目的に研究を進め、本現象の学術的な問いに答えを出すことを目指して先駆的な刺激発光体の材料研究深化を行った。具体的には、構造解析が可能な微小な単結晶粒子に対して顕微鏡操作下で行う力学発光解析および単結晶構造解析を行い、希土類配位結晶の効率的な分光評価システムの構築(Fig. 1 研究イメージ)とその実験運用を行った。また新しい材料検討と合成を並列して進め、この系として特異現象の原理説明を目指し検討を行ってきた。

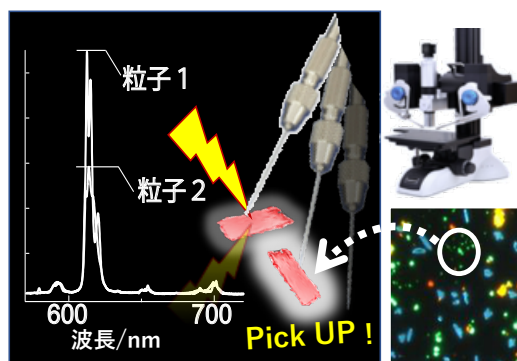


Fig.1 研究イメージ：微小結晶の分光計測

### 3. 研究の方法

希土類配位化合物の単結晶粒子を用いた顕微単粒子診断解析により結晶構造および刺激発光を含めた光物性、破壊に関する機械特性評価、また他の結晶系の結果との比較検証をしつつ体系的に研究を計画した。上記の詳細解析を行うため、初年度は特に顕微システムの構築を行い、一つの粒子からの刺激発光を捉えることに注力した。次年度および最終年度は温度やガス環境を変更できる測定環境可変の顕微測定ステージなど実験装置を立ち上げて、その測定により種々の光物性解析を進めた。またこれまでに上記の顕微分光評価システムを用いて、新しい刺激発光性の配位高分子結晶の発見を含めて、新規の希土類配位結晶を複数種類見つけることができ、その光物性評価を同時に進めることで物質創製の学術研究を行った。また発光特性に関連して希土類配位高分子結晶の形態制御および分子の機械的強度に関する検討も行なった。

### 4. 研究成果

単粒子サイズレベルでの微小な刺激発光現象を捉える高感度分光計測装置システムの確立を行なった。結晶粒からの常温下での可視発光観測(スペクトル)と放射速度定数解析に必要な刺激励起での蛍光寿命測定  $\tau/s$  を行うことができた。次に測定環境可変の特注顕微ステージの作製と実験中心に行い、外気環境に強く影響を受ける配位蛍光体材料の光物性を調べ、外部環境にセンシティブな PL と TL の温度依存性を測ることで刺激発光性の発現に関する知見を得た。また本研究では得られた新規材料および既存の材料系を用いた検証を進めた。結晶構造が明らかかな単結晶を用いて刺激発光の活性中心を検討するため、配位子の部分置換により配位化合物結晶の構造を変化させず、発光機能中心である希土類周りの幾何学構造および局在電子状態を

変化させた化合物を用いて光物性の比較検討を進めた。

### (1) 微小粒子分光評価システム構築

本研究では強力な刺激発光を示す希土類配位結晶の設計指針を明らかにする材料学理の構築を行うことを基軸としている。具体的に、顕微鏡下の一つの刺激発光の単結晶粒子(数10 $\mu\text{m}$ )に対して、力学刺激による分光測定/解析を行い、その特異な現象の光物理と刺激発光性を創出する物質設計の確立を行い材料化学の深化を行う。Fig. 2は単粒子を用いた PL-PLE 量子効率測定システムの例であり特許出願を行なったものである。第一ステップである単粒子での蛍光および刺激発光現象を捉えることに関して計画通り進め、結晶粒子からの可視発光の観測(PL-PLE スペクトル, 発光量子収率+画像)ができていた。またソレノイド銃を使ったパルス刺激印加装置と光電子増倍管、CCD 分光スペクトル装置を用いて、刺激発光寿命計測およびそのスペクトル測定が行える装置を作製し、光物理過程で重要な放射速度定数の解析に必要な刺激誘起蛍光寿命  $\tau/s$  を測定することができた。また当該計画では外気環境に強く影響を受ける配位蛍光体材料の特徴を活かし測定環境を変える光学クライオステージを用いてその実験検討を開始した。通年計画で並行して進めた新規材料探索実験では刺激発光を示す新物質を複数見つけることができた。代表材料を用いて上記の刺激発光特性を評価したところ、光励起時と力学的刺激励起時では、明確に異なった光物性値(放射/無輻射速度定数 $s^{-1}$ )を示すことがわかった。第二ステップとして測定系の本格運用を目的に、本材料研究開発で中核である希土類の配位高分子結晶系に加えて既知の単核錯体結晶などを含め検討を行った。様々な刺激発光体に対しその温度等パラメータ変化に対する刺激発光と光励起発光の本質的な光物理過程の違いについて多角的検討を行なった。

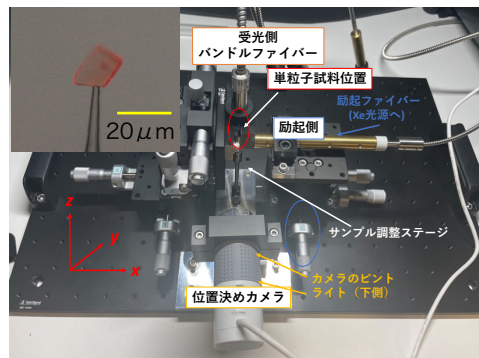


Fig. 2 単粒子分光計測システム  
(写真:PL-PLE の計測セットアップ例)

### (2) 力学刺激発光性単結晶粒子を用いた発光活性点に関する検証実験

単核結晶を用いた研究例として強い力学刺激発光性を発現することが知られる既存分子(1,10-Phenanthroline)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedionato] Eu(III), Eu( $\text{tta}$ )<sub>3</sub>Phen と、類似のフェナントレン配位子誘導体を用い新規合成を行なった異なる空間群を持つ新規 Eu(III)結晶の単結晶構造解析を行い、その単粒子分光計測を行なった。Fig. 3には構成する有機パーツは類似で8配位構造だが配位の幾何学構造が少しずつ異なった4種の単核錯体の PL スペクトルと、メカニカルに破碎することで発光を示す刺激発光スペクトル: Mechano Luminescence(ML)の比較を示す。その発光中心は発光直前の希土類の配位幾何学構造によって発光スペクトル形状が異なる(変化する)Euを用いた。ここではその違いを定性的に見るため、 $4f-4f$ 電子遷移である Eu:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  の  $J=1$  の磁気双極子遷移と  $J=2$  の電気双極子遷移の2つ発光バンド面積比:  $R = \text{Int.}(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / \text{Int.}(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  を計算した結果も図中に記載した。これまでバルク粉体を用いた解析では、多くの希土類配位化合物に見られる光励起と刺激発光時の発光スペクトル形状は非常に類似していると考えられていた単結晶レベルで注目すると明確に異なる R 値となることがわかった。この R 値は Eu においては定性的に Eu 周りの配位幾何学構造の非対称性の尺度因子ともなっており PL に比べて TL が大凡高い数値つまり刺激発光が起こる直前の電子励起状態は光励起時と明確に異なる電子構造で、光り易い構造になっていることがわかった。これはバルク粉体を用いた解析では情報の平均化で埋もれていた新たに情報が見出されたものと考えている。一方でスペクトル比較だけでは、結晶異方性による変化の可能性も含まれる。そこで幾何学構造の変化と光物性の影響を直接的に考察できる蛍光寿命測定を行なったところ Eu( $\text{tta}$ )<sub>3</sub>Phen では光励起による計測では  $\tau = 0.88\mu\text{s}$  であったのに対し、同じ測定系でパルス刺激に切り替えて測定を行なった力学刺激寿命計測では  $\tau = 1.04 \pm 0.03 \mu\text{s}$  であり明確に伸びることがわかった。刺激発光を示した他 2 分子においても同様であり単核に限らず既知 [Eu(hfa)<sub>3</sub>dpf]<sub>n</sub> ポリマー結晶(Angew. Chem. Int. Ed., 56, 7171, 2017)など多く希土類の刺激発光体で構造により伸び率は異なるが 5-20%の寿命増加が観測され、明らかに異なる励起時の電子状態を形成することがわかった。実際に蛍光寿命  $\tau/s$  は輻射と非輻射の2つの放射速度定数を用いて  $\tau = 1 / k_r + k_{nr}$  で定義される。観測された寿命増加は  $k_r$  もしくは  $k_{nr}$  あるいはその両方が現象する必

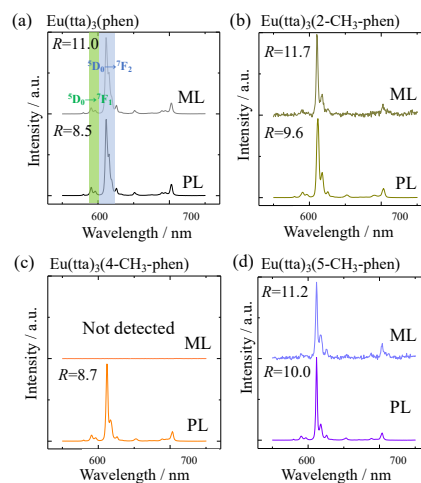


Fig. 3 類似構造を持つ配位結晶系の光および力学刺激発光スペクトルの比較

要がある。しかし ML スペクトル形状から判断すると放射速度は増加する方向に動くため逆の動きをしておりこの寿命増加を説明するためには、低温下でエネルギー移動を含めた  $k_{nr}$  寄与の詳細の理解が重要であることが初めてわかり考察を進めている。

### (3) 希土類配位高分子の形態制御性に関する検討

刺激発光性を含め実用的な見地において希土類の配位結晶の形態制御性に関する理解は非常に重要である。ここでは光物性と密接に絡む光機能特性、構造特性に関連して希土類配位高分子結晶の形態制御に関する検討も行なった。刺激発光性を示す希土類の配位高分子は架橋配位子が配位結合で直鎖状に伸展する剛直構造を有しその結晶性粉末となることが多い。本検討では単純な合成プロセスの工夫で、これまで数  $10\mu\text{m}$  の不溶性結晶の粉体でしか得られていない配位高分子結晶に対し、光機能/構造安定性を維持したままナノ結晶粒子が集合した球状粒子( $80\text{nm}$ -数  $\mu\text{m}$ )に変換することで新しい機能化に成功した。このナノ集積体の実現は、従来特徴である希土類配位化合物の光吸収能力を担う光増感エネルギー励起状態の形成に加え、セラミックスでは実現できない特異的な配位幾何学による高い量子効率向上 ( $\text{IQE}>79\%$ )と Eu 発光の先鋭化した形状発光( $\text{FWHM}<7.8\text{nm}$ )が実現でき、さらに様々な形態制御性により新しい光機能開拓に繋がる知見が得られた。元々、結晶性の高い配位高分子結晶は、その剛直構造の形成で良好な化学的と熱的な安定性を付与できる事が知られるが、結晶子の巨大化により柔軟な分子特性が消失する課題があった。ここでは配位反応の速度制御性に基づき、光機能を損なわない程度の結晶成長、ナノ化で留め、さらにはその大きな凝集球状形成により、物質設計の新たな可能性を開く事に貢献することができたと考えている。関連した成果は *Science and Technology of Advanced Materials*, 24 [1] (2023) 2183711 に論文掲載され *Asia Research News* 2024(<https://www.asiaresearchnews.com/content/illuminating-crystals>)にて Selected articles として記事紹介された。また応用物理学会:極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループからは研究論文賞を受賞した。

### (4) まとめ

上記の検証により本研究では、予測した活性点が明確な刺激発光の活性中心になっていることが明確に示唆された。現在はより詳細な物性研究を継続しており本質的な材料の光化学に迫りたいと考えている。特に結晶性配位化合物の光物性はその固体形態に応じて機能を変化することが当該研究を通してわかっており、その基礎的な形態変化性に関する材料論文とマクロな刺激発光の詳細解析に関する論文を報告し、関連した成果は論文および学会発表を通して広く情報発信することができたと考えている。

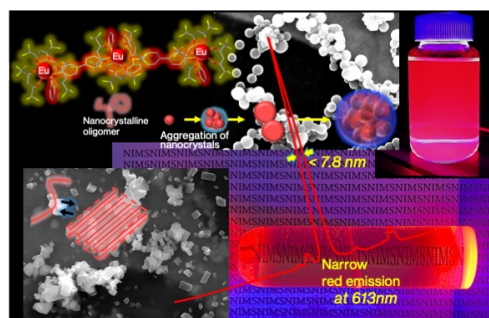


Fig. 4 希土類配位高分子結晶の形態制御

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Nakanishi Takayuki, Hirai Yuichi, Xu Jian, Takeda Takashi, Watanabe Shunsuke, Yasumori Atsuo, Hakamada Shou, Kitagawa Yuichi, Hasegawa Yasuchika	4. 巻 24
2. 論文標題 Structural metamorphosis and photophysical properties of thermostable nano- and microcrystalline lanthanide polymer with flexible coordination chains	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/14686996.2023.2183711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Hirai Yuichi, Van Baaren Stann, Ohmura Takahito, Nakanishi Takayuki, Takeda Takashi, Kitagawa Yuichi, Hasegawa Yasuchika, Metivier Remi, Allain Clemence	4. 巻 2203139
2. 論文標題 Bright Lanthanide III Triboluminescence despite Low Photoluminescence, and Dual Triboluminescence and Mechano Responsive Photoluminescence	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adom.202203139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Nakanishi Takayuki, Xu Jian, Hirosaki Naoto, Takeda Takashi	4. 巻 35
2. 論文標題 Thermostable Europium Polymer Crystalline Spherical Beads and Their Photophysical Properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sensors and Materials	6. 最初と最後の頁 529 ~ 529
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.18494/SAM4150	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Jian Xu, Shiro Funahashi, Kohsei Takahashi, Takayuki Nakanishi, Naoto Hirosaki, Takashi Takeda.	4. 巻 10
2. 論文標題 Cyan-Emitting Sialon-Polytypoid Phosphor Discovered by a Single-Particle-Diagnosis Approach.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 116002(6)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2162-8777/ac331c	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 -

1. 著者名 中西貴之	4. 巻 52
2. 論文標題 次世代LEDディスプレイを指向する古くも新しい希土類配位蛍光体	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本電子材料技術協会会報	6. 最初と最後の頁 27-31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 HIRAI Yuichi, OHMURA Takahito, TAKEDA Takashi, NAKANISHI Takayuki
2. 発表標題 Polymorphic lanthanide(III) coordination polymers with mechano-responsive luminescence
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 HIRAI Yuichi, TAKEDA Takashi, OHMURA Takahito, NAKANISHI Takayuki
2. 発表標題 Bright Triboluminescence of An Inefficient Photoluminescent Eu(III) Complex
3. 学会等名 29th RARE EARTH RESEARCH CONFERENCE (RERC29) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中西貴之
2. 発表標題 蛍光体単結晶を用いた光励起状態からのエネルギー移動経路の検討
3. 学会等名 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第1回研究会 (兼 第17回次世代先端光科学研究会) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中西 貴之, 角野 裕貴, 北川 裕一, 樋口 幹雄, 竹村 翔太, 高橋 向星, 武田 隆史, 長谷川 靖哉, 廣崎 尚登
2. 発表標題 光電流法による希土類蛍光体の電荷移動経路
3. 学会等名 第37回希土類討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 発光測定装置および発光測定方法	発明者 中西貴之、武田隆史、高橋向星、広崎尚登	権利者 物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-110727	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究協力者	平井 悠一  (Hirai Yuichi)  (00866048)	物質・材料研究機構   (82108)	

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		
イタリア	Ca'Foscari University of Venice		