

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410211

研究課題名(和文)希土類錯体をゲルに実装した波長可変レーザー(500-600nm付近)媒質の開発

研究課題名(英文)Development of wavelength-tunable laser (at around 500-600 nm) media employing rare-earth complexes dispersed in organogels

研究代表者

西山 桂(Katsura, Nishiyama)

島根大学・教育学部・教授

研究者番号：40283725

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、希土類発光錯体を自己組織化オルガノゲルに分散させて、高輝度オルガノゲル媒質及び高い発光量子収率( )を示す波長可変発光体の開発を目的とする。Eu錯体をゲルに分散させた系をナノ秒レーザーで励起したところ、共振器の改良によってASEの発生しきい値は0.1 mJと求められた。その一方、今回新たにCe錯体を開発し、既存のEu、Tb錯体では到達できない紫色-青色の発光色を実現した。その理由はCe錯体が4f-5d遷移を用いるからである。一方Eu錯体について、重い原子団を配位子に用いて分子内振動緩和の寄与を妨げた結果、 = 46%を達成し、従来得られている値(22%)を大きく向上させた。

研究成果の概要(英文)：Rare earth complexes were dispersed in self-assembly organogels to develop lasing materials including strong emitters with high emission quantum yield, . In the present study we synthesized Ce complexes that emit in the violet - blue regions, which is not achieved by conventional Eu or Tb complexes. Ce complexes have an advantage of using 4f-5d transitions that cover the blue emissions. For Eu complexes, on the other hand, we update = 46% in this study whereas = 22% in the previous works. The heavy atoms introduced in the ligands hinder the path to the intramolecular vibrational process, which contributes to the efficient value.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：オルガノゲル 自己組織化 発光材料 4f-4f遷移

### 1. 研究開始当初の背景

発光材料・光デバイスの光励起状態や、光化学初期過程を正確に調べようとすると、その材料特有の吸収帯がある波長領域を、選択的に励起することが、極めて重要である。

従来の半導体(LD)レーザー媒質では、例えば GaP 系、AlGaAs 系など数種類が可視域で実現されている。しかし、特に 500 - 600 nm 付近(緑色~橙色)の選択に乏しい。

一方、Nd:YAG や Ti:sapphire レーザーの基本波を、非線形光学結晶や、光パラメトリック増幅器(OPA)を使って波長変換する方法もある。しかし、これらの方法ではレーザー装置自体が非常に高価、かつ複雑になる。従って、波長変換を行うことなく、可視光の特に 500 - 600 nm にて発振可能なレーザー媒質が実現できれば、シンプルな励起装置として有望である。

### 2. 研究の目的

レーザー発振しきい値の決定 準備研究では、ASE の観測に基づき、レーザー発振の可能性を得た。本研究では、以下の2つの方法でレーザー発振のしきい値を正確に決定する。具体的には、まず、希土類錯体@ゲルに励起光を照射して、励起光強度を徐々に強くしていく。しきい値を超えたところでレーザー発振が始まると：

特定のモードだけで発振するので、発光スペクトルの半値全幅(fwhm)が狭くなる。

発光スペクトル強度が、飛躍的に(>1000倍)増加する。

以上の観測手法によって、レーザー発振のしきい値が求められる。

共振器の改良 本研究では、エタロン型の共振器を使う。2枚の基盤を平行に置き、その基盤間に希土類錯体@ゲルを流し込む。エタロン基盤の間隔や反射率を探索して、レーザー発振のしきい値を低下させる。結果として、低いエネルギーの励起光でも発振可能とする。

可視光マルチカラーレーザーへの展開 500 - 600 nm 付近に発光を持っている Tm~Eu 錯体(表1)をゲルに実装することで、波長選択が可能なレーザー媒質を実現する。

### 3. 研究の方法

Eu 以外の希土類錯体をゲルに実装することで、波長可変レーザー媒質の実現を試みる。準備研究の段階において、Tb 及び Eu 錯体の合成が完了しているとともに、他の希土類錯体の合成準備も進行中である。平成 26 年度初期には、Dy 等の錯体合成も完了させ、表1に示したうちの緑~橙色(Tm, Dy, Tb, Eu)にわたる希土類錯体を得る。

次に、それぞれの錯体@ゲルを共振器に実装し、Eu 錯体で 25 年度に実施予定の手法を用いて、レーザー媒質としての評価を行う。

### 4. 研究成果

本研究は、希土類発光錯体を自己組織化オルガノゲルに分散させて、高輝度オルガノゲル媒質を開発するとともに、高い発光量子収率( )を示す波長可変発光体の開発をも目指している。今回は、既存の Eu 錯体の配位子を改良するとともに、新たに Ce 錯体を開発し、既存の Eu、Tb 錯体では到達できない紫色-青色の発光色を実現した。その理由は、Ce 錯体が 4f-5d 遷移を用いるからである。一方 Eu 錯体について、重い原子団を配位子に用いて分子内振動緩和の寄与を妨げた結果、=46%を達成しており、従来得られている値(22%)を大きく向上させた。

また、Eu 錯体をゲルに分散させた系をナノ秒レーザーで励起したところ、共振器の改良によって ASE の発生しきい値は 0.1 mJ と求められた。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔図書〕(計2件)

- [1] N. Yoshida\* and K. Nishiyama,\* Molecular Aspects of Solvation Investigated using Statistical Mechanics, Handbook of Computational Chemistry, edited by A. Kaczmarek-Kedziera and H. Reis, Springer, 2016 (印刷中)(共著, 査読付き)。
- [2] 西山桂, 第7章「オルガノゲル中に高濃度で分散させた希土類錯体の光化学的性質」, 低分子ゲルの開発と応用, シーエムシー出版, 2016, pp. 60-67. (第7章を単独執筆)

〔雑誌論文〕(計8件)

- [1] S. Katsube, M. Kinoshita, K. Amano, T. Sato, Y. Katsumoto, T. Umecky, T. Takamuku, T. Kaji, M. Hiramoto, Y. Tsurunaga, K. Nishiyama,\* Solvent-Dependent Properties and Higher-Order Structures of Aryl Alcohol + Surfactant Molecular Gels, Langmuir, 32 (2016) 4352-4360.
- [2] Y. Watanabe, T. Harada, H. Kawai,\* T. Kaji, M. Hiramoto, K. Nishiyama,\* Emission properties of [Eu(hfa)<sub>3</sub>(phen)] and [Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>] dispersed in a fibrous network comprising p-chlorophenol + AOT organogels, J. Mol. Liq., 217 (2016) 51-56.
- [3] T. Yamaguchi,\* Y. Abe, K. Nishiyama, Reorientational Relaxation of Small Solutes in Viscoelastic Liquids, J. Phys. Chem. B, 120 (2016) 2491-2499.
- [4] K. Nishiyama,\* Y. Watanabe, T. Harada, K. Kamada, H. Kawai,\* Generation of amplified spontaneous emission from rare-earth complexes dispersed in phenol + AOT self-assembled organogels, J. Mol. Liq., 205 (2015) 93-97.
- [5] Y. Akita, T. Harada, R. Sasai, K. Tomita, K.

- Nishiyama, \* Emission properties of Ln (Eu, Tb, Dy, Er)-doped  $Y_2O_3$  nanoparticles synthesized by surfactant-assembly and their applications in visible color-tuning, *J. Photochem. Photobiol. A*, 299 (2015) 87–93.
- [6] T. Harada, K. Tokuda, K. Nishiyama, \* Emission properties of Sm complexes substituted with asymmetric  $\beta$ -diketonato ligands in solution, *J. Mol. Liq.*, 200 (2014) 77–80.
- [7] S. Katsube, T. Harada, T. Umecky, T. Takamuku, T. Kaji, M. Hiramoto, Y. Katsumoto, K. Nishiyama, \* Structures of Naphthol–AOT Self-assembly Organogels and Their Applications to Dispersing Media of Rare-earth Complexes, *Chem. Lett.*, 43 (2014) 1861–1863.
- [8] T. Harada, R. Hasegawa, K. Nishiyama \*, Efficient 4f–5d Emission Processes of  $Ce^{3+}$  Complexes with Benzimidazole-based Tetradentate Ligands, *Chem. Lett.*, 43 (2014) 1496–1498.
- 〔学会発表〕(計 37 件)
- (1) 国際会議発表
- [1] K. Nishiyama, Y. Akita, T. Harada, K. Tomita, R. Sasai, “Size control of rare-earth nanoparticles utilizing a surfactant-assembly method in aqueous phase: correlation between surfactant micelle and nanoparticle dimensions”, EMLG–JMLG annual meeting 2015 “Molecular Liquids Meet Ionic Liquids: From Fundamentals to Applications, University of Rostock, Rostock, Germany, September 6–10, 2015.
- [2] K. Nishiyama, “Size control of rare-earth nanoparticles by means of homogeneous precipitation method in the aqueous phase”, 9th Mini Symposium of Liquids, Kyushu University, Fukuoka, Japan, July 4, 2015.
- [3] Y. Akita, T. Harada, R. Sasai, K. Tomita, K. Nishiyama, “Preparation of rare-earths-doped  $Y_2O_3$  nanoparticles by means of surfactant-assembly and their emission properties”, International Meeting on Applications of Statistical Mechanics of Molecular Liquid on Soft Matter, Kasetsart University, Bangkok, Thailand, September 14–17, 2014.
- [4] S. Katsube, T. Umecky, T. Takamuku, Y. Katsumoto, T. Kaji, M. Hiramoto, K. Nishiyama, “Self-assembly organogels composed of phenol and naphthol + AOT in nonpolar solvents”, International Meeting on Applications of Statistical Mechanics of Molecular Liquid on Soft Matter, Kasetsart University, Bangkok, Thailand, September 14–17, 2014.
- [5] K. Nishiyama, Y. Watanabe, T. Harada, K. Kamada, H. Kawai, “Generation of amplified spontaneous emission from Eu complexes dispersed in self-assembly organogels”, International Meeting on Applications of Statistical Mechanics of Molecular Liquid on Soft Matter, Kasetsart University, Bangkok, Thailand, September 14–17, 2014. (招待講演)
- [6] S. Katsube, T. Umecky, T. Takamuku, Y. Katsumoto, T. Kaji, M. Hiramoto, K. Nishiyama, “Self-assembly organogels composed of 2-naphthol + AOT organogels in nonpolar solvents”, 8th Mini-Symposium on Liquids, Okayama University, Okayama, Japan, June 5, 2014.
- [7] K. Nishiyama, Y. Watanabe, T. Harada, K. Kamada, H. Kawai, “Generation of amplified spontaneous emission from Eu complexes dispersed in organogels”, 8th Mini-Symposium on Liquids, Okayama University, Okayama, Japan, June 5, 2014.
- [8] Y. Watanabe, T. Harada, K. Kamada, H. Kawai, K. Nishiyama, “Development of gel laser materials using rare-earth complexes applicable to green–orange color-tunable lasers. 2. Molecular interactions among the complexes and organogel framework”, EMLG - JMLG annual meeting 2013: Global Perspectives on the Structure and Dynamics of Liquids and Mixtures: Experiment and Simulation, Lille, France, September 9–13, 2013.
- [9] K. Nishiyama, K. Watanabe, Y. Watanabe, S. Katsube, T. Sato, Y. Katsumoto, T. Kaji, M. Hiramoto, “Development of gel laser materials using rare-earth complexes applicable to green–orange color-tunable lasers. 1. Surface-liquid interactions of organogels”, EMLG - JMLG annual meeting 2013: Global Perspectives on the Structure and Dynamics of Liquids and Mixtures: Experiment and Simulation, Lille, France, September 2013.
- [10] Y. Watanabe, K. Nishiyama, “Development of rare-earths laser materials dispersed in organogels: elucidation of molecular interactions between the complexes and gel interfaces”, 7th Mini-Symposium on Liquids, Kyushu University, Fukuoka, Japan, July 5–6, 2013.
- [11] K. Nishiyama, “Synthesis of color-tunable rare-earths nanoparticles emitting in the visible region by means of a homogeneous precipitation method”, 7th Mini-Symposium on Liquids, Kyushu University, Fukuoka, Japan, July 5–6, 2013.
- (2) 国内会議発表

- [12] 西山桂, 溶媒に顕著に依存するオルガノゲル物性~「出雲組子細工」にならったソフトマテリアル分子設計~, 研究会「分子を使った寄せ木細工」~自己組織化したソフトマテリアルが織りなす「かたち」と機能~, 2016年5月28-28日, 島根大学. (招待講演)
- [13] 木下勝, 勝本之晶, 鹿野豊, 西山桂, 疎溶媒性相互作用を活用した分子ゲル(フェノール+AOT)の光学物性制御, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24-27日, 同志社大学.
- [14] 木下勝, 西山桂, 溶媒に顕著に依存する分子ゲルの構造と物性: フェノール+界面活性剤 AOT を用いた場合, 高分子基礎研究会 2015, 2016年1月29-31日, FIT セミナーハウス, 由布市.
- [15] 西山桂, 界面活性剤を鋳型に使用したソフトマテリアル強発光体の開発, レーザー学会第487回研究会, くにびきメッセ, 松江市, 2015年12月14日.
- [16] 西山桂, 界面活性剤を活用したソフト&ハードナノスケール発光材料の創成, 島根大学-首都大学東京合同光機能材料セミナー, 島根大学, 2015年10月30日. (招待講演)
- [17] 木下勝, 西山桂, フェノール類+AOTで構成される自己組織化オルガノゲル: 物性の溶媒依存性, 島根大学-首都大学東京合同光機能材料セミナー, 島根大学, 2015年10月30日.
- [18] 原田聖, 西山桂, 有機セリウム(III)錯体の4f-5d吸収・発光過程の観測, 島根大学-首都大学東京合同光機能材料セミナー, 島根大学, 2015年10月30日.
- [19] 秋田幸彦, 青木啓泰, 原田聖, 富田恒之, 笹井亮, 上野誠, 大谷修司, 西山桂, 均一沈殿法・ソルボサーマル法による発光希土類ナノ粒子粒径 (< 100 nm) の粒径制御, 第38回溶液化学シンポジウム, かるポート, 高知市, 2015年10月21-23日.
- [20] 木下勝, 勝本之晶, 西山桂, 分子オルガノゲルの光学及び熱物性: 環状アルカン・アルケン溶媒を用いた場合, 第38回溶液化学シンポジウム, かるポート, 高知市, 2015年10月21-23日.
- [21] 西山桂, 秋田幸彦, 青木啓泰, 原田聖, 富田恒之, 笹井亮, 上野誠, 大谷修司, 発光希土類をドーブした Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子の合成と発光バイオマーカーとしての試用, 第32回希土類討論会, かごしま県民交流センター, 鹿児島市, 2015年5月15-16日.
- [22] 勝部翔太郎, 天野賢史, 佐藤高彰, 勝本之晶, 梅木辰也, 高椋利幸, 勝本之晶, 嘉治寿彦, 平本昌宏, 宮元展義, 西山桂, 低分子ゲル化剤の自己組織化による高次オルガノゲル構造形成と光学物性, 日本化学会第95春季年会(2015), 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部, 2015年3月26-29日.
- [23] 木下勝, 嘉治寿彦, 平本昌宏, 鶴永陽子, 西山桂, 低分子ゲル化剤-環状アルカン溶媒系におけるオルガノゲルの構造と光物性, 日本化学会第95春季年会(2015), 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部, 2015年3月26-29日.
- [24] 西山桂, 小さな芳香族分子と界面活性剤による自己組織化オルガノゲルの構造, 高分子基礎研究会 2014, FIT セミナーハウス, 由布市, 2014年11月27-29日.
- [25] 木下勝, 宮元展義, 梅木辰也, 高椋利幸, 嘉治寿彦, 平本昌宏, 鶴永陽子, 西山桂, 環状アルカンを溶媒として用いた低分子自己組織化オルガノゲルの構造, 第37回溶液化学シンポジウム, アバンセ, 佐賀市, 2014年11月.
- [26] 勝部翔太郎, 天野賢史, 佐藤高彰, 梅木辰也, 高椋利幸, 勝本之晶, 嘉治寿彦, 平本昌宏, 西山桂, 小さな芳香族分子が自己組織化したオルガノゲルの高次構造と発光物性, 第37回溶液化学シンポジウム, アバンセ, 佐賀市, 2014年11月12-14日.
- [27] 秋田幸彦, 原田聖, 笹井亮, 富田恒之, 西山桂, 発光希土類をドーブした酸化イットリウムナノ粒子の光化学的性, 第37回溶液化学シンポジウム, アバンセ, 佐賀市, 2014年11月12-14日.
- [28] 渡部康弘, 原田聖, 鎌田賢司, 川井秀記, 西山桂, 希土類をオルガノゲルに分散させた系の強発光体への展開, 第37回溶液化学シンポジウム, アバンセ, 佐賀市, 2014年11月12-14日.
- [29] 西山桂, 渡部康弘, 原田聖, 鎌田賢司, 川井秀記, 希土類錯体-オルガノゲル分散系に対する発光挙動の時間依存性, 日本化学会第94春季年会(2014) 名古屋大学, 2014年3月27-30日.
- [30] 秋田幸彦, 富田恒之, 西山桂, 希土類ナノ構造体の発光物性: 界面活性剤鋳型法及び水熱法の比較, 日本化学会第94春季年会(2014) 名古屋大学, 2014年3月27-30日.
- [31] 勝部翔太郎, 木下勝, 梅木辰也, 高椋利幸, 勝本之晶, 渡邊圭一, 嘉治寿彦, 平本昌宏, 西山桂, 芳香族が有機溶媒中において自己組織化したオルガノゲルの構造: 光学材料への展開, 日本化学会第94春季年会(2014) 名古屋大学, 2014年3月27-30日.
- [32] 西山桂, 小さな分子が自己組織化したオルガノゲルの構造と物性, 広島大学量子生命科学セミナー(第141回)ソフトマターと凝縮系科学の最前線, 広島大学, 2014年3月5日.
- [33] 西山桂, 希土類を用いたソフト&ハードカラーチューナブル発光体の開発, 日

本化学会新領域研究グループ「分子統計化学の開拓」第2回研究会, 北海道大学, 2013年10月12日. (招待講演)

- [34] 西山桂, 渡邊圭一, 佐藤高彰, 勝本之晶, 嘉治寿彦, 平本昌宏, 芳香族と界面活性剤が有機溶媒中で自己組織化したオルガノゲルの構造と物性, 第36回溶液化学シンポジウム, 北海道大学, 2013年10月9-11日.
- [35] 渡部康弘, 川井秀記, 鎌田賢司, 西山桂, 希土類錯体をオルガノゲル中に分散させたレーザー媒質の検討, 第36回溶液化学シンポジウム, 北海道大学, 2013年10月9-11日.
- [36] 秋田幸彦, 富田恒之, 西山桂, 発光希土類ナノ構造体の生成過程:水相での界面活性剤鑄型法と水熱法との比較, 第36回溶液化学シンポジウム, 北海道大学, 2013年10月9-11日.
- [37] 勝部翔太郎, 勝本之晶, 嘉治寿彦, 平本昌宏, 西山桂, ナフトール類またはフェノール類が自己組織化したオルガノゲルの構造と発光材料への展開, 第36回溶液化学シンポジウム, 北海道大学, 2013年10月9-11日.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等  
西山研究室 Facebook ページ  
<http://www.facebook.com/nishiyama.lab>

6. 研究組織

(1)研究代表者

西山 桂 (Katsura Nishiyama)  
島根大学・教育学部・教授  
研究者番号: 40283725

(2)連携研究者

原田 聖 (Takashi Harada)

島根大学・教育学部・特任講師  
研究者番号: 20613649