

和田 雄二

東京工業大学

1. はじめに

ナノハイブリッド系では、分子のみあるいはナノ物質のみでは発現不可能な物性・機能を実現することが可能となる。本研究では、その例として、ゼオライトのナノ細孔内に発光中心として希土類カチオン、増感アンテナ分子として有機分子を包埋した系が、RGB 同時発光シングル結晶として機能し、かつその発光色が広い可視光領域で制御できることを見いだした。この系では、温度・励起波長により RGB それぞれの発光強度比が変化する。さらに薄膜系として、ナノ酸化チタン多孔質膜上に吸着した水溶性ポルフィリンの集合状態が周囲の pH に依存して変化するを見いだし、その光吸収ならびに発光挙動が pH の変化とともに可逆的に変化する系を創製した。これらの系は、新規な“光を操るナノハイブリッド系”である。

2. 虹色発光ゼオライトナノハイブリッド系の創出

フォーサイト型ゼオライトのスーパーページ中に Red 発光中心として Eu(III)、Green 発光中心として Tb(III)、さらに増感分子ならびに Blue 発光中心として 4-アセチルビフェニルを包埋したナノハイブリッド系は、それぞれの成分比を変化させることにより可視光領域で発光色が大きな範囲で制御できる(図 1、2)。この系では、4-アセチルビフェニルは、光増感剤として紫外光を吸収し、その励起エネルギーを Red ならびに Green 発光中心として働く希土類イオンに

移動する。

この系では、温度と励起波長によって発光色が変わる(図 3)。これは、4-アセチルビフェニルからのエネルギー移動が、Eu(III)ならびに Tb(III)に起こるだけでなく、Tb(III)から Eu(III)へのエネルギー移動も並行して進行するためである。このナノハイブリッド系では、スーパーページ内ならびに近傍のページ内の発光中心間でエネルギー移動ネットワークが組み立てられており、温度と励起波長による発光色変化はネットワーク中におけるエネルギー分配の温度ならびに励起波長への依存性が原因である。

3. ナノ酸化チタン多孔質膜上における水溶性ポルフィリンの会合形成と励起エネルギー制御

励起エネルギー緩和過程を制御するナノハイブリッド系として、透明なナノ酸化チタン多孔質膜上に吸着した tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS) あるいは tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) の水中における吸収と発光挙動を調べた。これらの分子は膜表面上の吸着状態においてアイランドを作り、周囲水の pH に対応して、モノマーと J 会合体の間で可逆的動的変化をする。porphyrin 分子に与えられた光励起エネルギーは、モノマー状態では単独分子の発光となり、会合体状態では、分子間エネルギー移動による消光が観測される。結果として、この系において吸収と発光における pH をトリガーとするスイッチングを行うことができる(図 4、5)。

参考文献

Y. Wada, M. Sato, Y. Tsukahara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 1925-1928 (2006).

Y. Fujii, Y. Hasegawa, S. Yanagida, and Y. Wada, *Chem. Commun.*, 3065-3067 (2005).

Y. Fujii, Y. Tsukahara, Y. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79** (4) 561-568 (2006).

Y. Fujii, Y. Tsukahara, Y. Wada, *Chem. Lett.*, **34**

(12) 1646-1647 (2005).

Y. Fujii, Y. Tsukahara, Y. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79** (3) (2006) 413-420.

RGB 発光

Angew. Chem. Int. Ed., 45, 1925-1928 (2006).

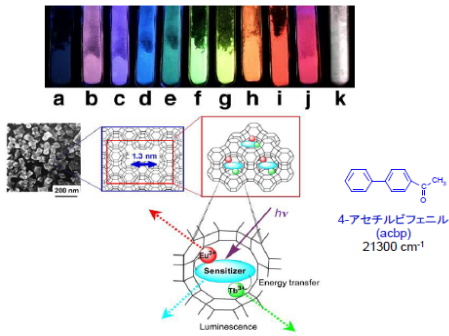


図 1

発光量子収率

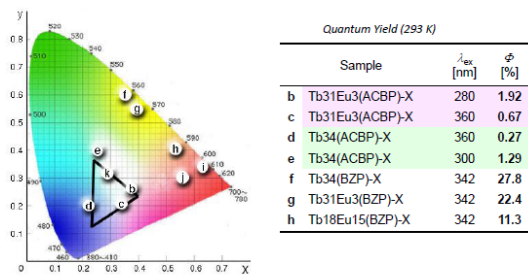


図 2

励起波長により発光色(スペクトル)を制御

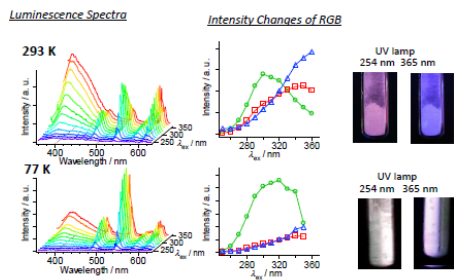


図 3

吸収スペクトルの変化は可逆

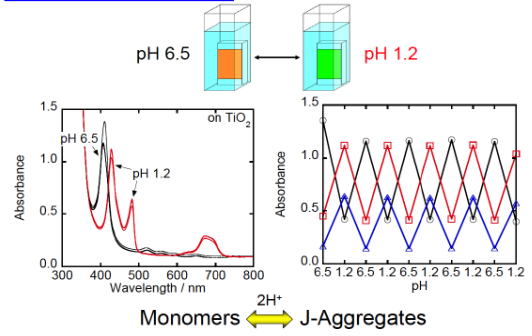


図 4

再配向にともなう発光の変化—ケイ光スペクトル

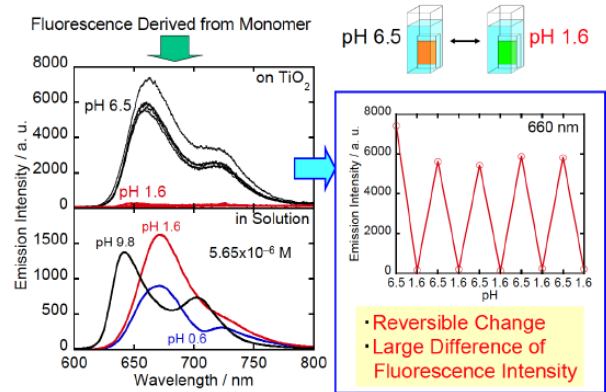


図 5