

磁場による発光性有機結晶の構造制御

Structure Control of Organic Crystals under Magnetic Field

岩手大・工 横田 政晶, 清水 健司

東北大・金研 高橋 弘紀

M. Yokota¹, K. Shimizu¹ and K. Takahashi²

¹ Faculty of Engineering, Iwate University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1.はじめに

微粒子はバルク体とは異なる特性を有するが、表面エネルギーが大きいことから凝集しやすいなどの短所を持つ。そのため微粒子を液相や固相に閉じ込めるが、液相では動きやすいので不安定で失活してしまう。そこで固相であるガラスに閉じ込めてることにより微粒子の安定性を保たせた。有機-無機ハイブリッド材料である微粒子分散ガラスは機能性素材として注目をされており、高精細ディスプレイなどへの応用が期待されている。しかし、加工性に富む有機物質では単物質でのRBG発光に成功していない。

色素レーザーとして用いられているローダミン6G(以下Rh6G)を用いた(Figure 1)。この物質は溶液状態では発光を示すが、固体の状態では発光を示さなくなる。しかし、バルクとは異なる構造を有する微粒子にすれば発光も可能と考え、それを本実験の目的とした。

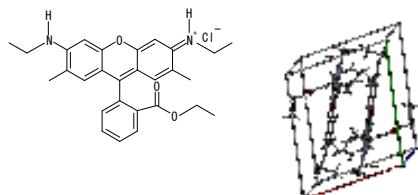


Figure 1. Rh6G の構造及び結晶構造

2. 実験

2-1. 実験方法

(1)異なる濃度での試料作製

テトラメチルオルトシラン(TMOS)、蒸留水、メタノールを1:4:3.6で混合し、所定量のRh6Gを加えた。室温、密閉状態で30分攪拌し、その後ゆっくりと溶媒を蒸発させた。

(2)メチルトリメトキシシラン(MTMOS)添加での試料作製

MTMOSは基質と色素との相互作用の軽減の効果があるとされていることから用いることとした。

TMOS、MTMOS、蒸留水、メタノールを1:1.5:4:3.6で混合し、Rh6Gを加え、Rh6G濃度を $6.4 \times 10^{-3} M$ とした。室温、密閉状態で60分攪拌し、その後ゆっくりと溶媒を蒸発した。

(3)磁場印加中の試料作製

TMOS、MTMOS、蒸留水、メタノールを1:1.5:4:3.6

で混合し、Rh6Gを加え、Rh6G濃度を $1.6 \times 10^{-4} M$ 及び $6.4 \times 10^{-3} M$ とした。室温、密閉状態でそれぞれ30分及び60分攪拌し、水平方向、5Tで磁場を照射した。この時、密閉状態で行った。照射後、ゆっくりと溶媒を蒸発した。

2-2. 試料の特性評価

発光の観察はUVランプ($\lambda=365\text{nm}$)を照射して行った。また、UV-Visスペクトルは吸光度分析装置(JASCO V-570)は試料を石英ガラス板(縦×横=10×1)に固定して測定した。発光スペクトルは蛍光分光器(JASCO FP-6500)では固体フォルダには入れて測定を行った。なお、励起波長は365nmと470nmである。また、試料をFE-SEM(JSM-7001)にて観察した。

3. 結果と考察

(1)濃度変化による発光色の変化

UVを照射すると、発光色は濃度を上げていくにつれ黄緑色、黄色、橙色と変化し、本実験で最も濃い濃度では発光を示さなくなった(Figure 2)。発光スペクトルでも同様の結果が得られた。UV-Visスペクトルにより520nm付近のピークは黄緑色の発光を示したもので見られていたのが横ばいのピークに変化し、340nm付近に鋭いピークが見られるようになった。さらに濃度を上げると、340nm付近のピークは鋭くなくなっていた。FE-SEMで観察した結果、発光を示す濃度では粒子は見られなかった。Rh6Gは単量体と会合体と存在し、会合体には斜めの構造で発光特性を有するJ-会合体と垂直な構造で発光特性を示さないH-会合体があるとされている。これらのことから、発光色の変化は分子の会合状態が変化したためではないかと考えられる。

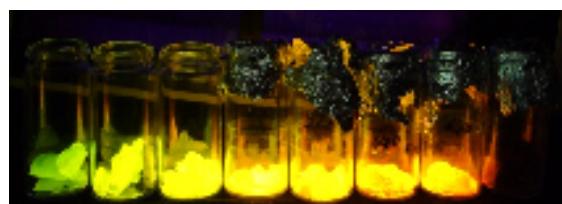


Figure 2. Rh6G ゲルガラスの発光色変化

(2)MTMOS 添加での発光の変化

UV 照射をすると、MTMOS を添加した試料では発光を示すようになった。これは発光スペクトルでも同様の結果が得られた。FE-SEM で観察すると、粒子が確認でき大きさは 50nm 程であった。Figure 3 にシリカガラスの FT-IR スペクトルを示す。2900cm⁻¹ と 1100cm⁻¹ で MTMOS を添加したシリカガラスでピークが見られた。この 2 つのピークは CH₃ 由来のピークであり、Si-CH₃ が形成されたのではないかと考えられた。それにより Rh6G 分子は CH₃ に付き、斜め構造を有した状態で粒子を形成したため発光を示すようになったのではないかと考えられる(Figure 4)。

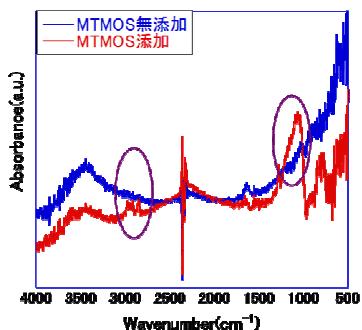


Figure 3.シリカガラスのFT-IRスペクトル

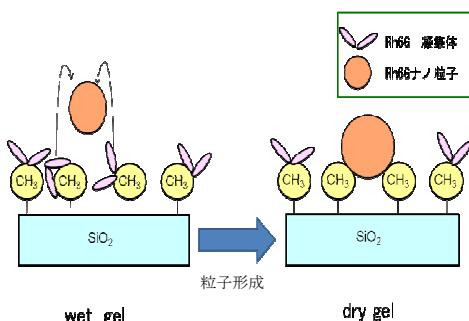
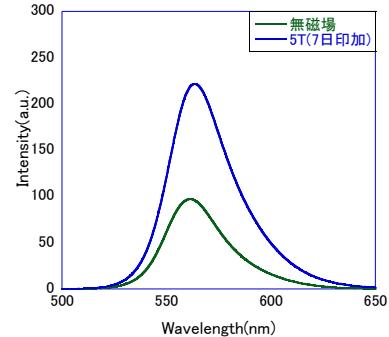


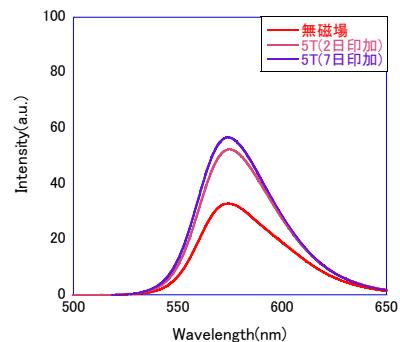
Figure 4.粒子形成のメカニズム

(3)磁場印加した試料の発光の様子

Figure 5 に励起波長 365nm での発光スペクトルの変化を示す。(a)は 1.6×10^{-4} M、(b)は 6.4×10^{-3} M である。どちらの濃度でもピーク波長は変化しないものの、発光強度の増大が見られた。無磁場で粒子の存在が確認された(b)に比べ、(a)で大きく増大していた。また、(b)では 2 日印加すると増加が大きくなつたが、7 日では 2 日ほど大きな増大ではなかつた。



(a)[Rh6G]= 1.6×10^{-4} M



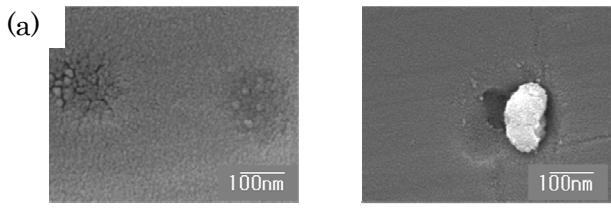
(b)[Rh6G]= 6.4×10^{-3} M

Figure 5.磁場印加による発光スペクトルの変化
(励起波長 365nm)

UV-Vis スペクトルの結果を見ると、磁場印加により 340nm 付近のピークが鋭くなつた。このことから磁場の影響により分子の会合状態に影響があり、発光強度が増したのではないかと考えられる。

Figure 6 に磁場印加による試料の FE-SEM 像を示す。(a)は 1.6×10^{-4} M で磁場を印加した試料であるが、50nm 程の大きさの粒子が形成されていたり、150nm 以上の大きさの粒子が形成したりしていた。無磁場では粒子の存在が確認できなかったことは(1)でも述べているが、磁場を印加したことにより粒子が形成された。磁場を印加すると、核形成が促進されると言われていることからそれにより粒子が形成したのではないかと考えられる。(b)、(c)は 6.4×10^{-3} M で、それぞれ 2 日間、7 日間磁場を印加した。(b)を見ると、50nm ほどの大きさの粒子、150nm 程の大きさの粒子、500nm 程の大きさの粒子が見られ、500nm 程の大きさの粒子は凝集体であることがわかつた。(c)を見ると、10nm 程の核と思われるもの、50nm 程の大きさの粒子、800nm 程の大きさの凝集体が見られた。無磁場でも粒子を形成する濃度であるが、磁場を印加することにより無磁場よりも大きい凝集体を形成していた。また、印加期間を長くすると核形成が見られていたことから、印加期間を長くすることにより核形成がさらに起こるのではないかと考えられる。FE-SEM で

様々な場所を観察したが粒子は一様ではなかった。シリカガラス表面に一様な粒子が存在することが確認できなかったので、そこをさらに考察し、改良をしていきたいと考えている。

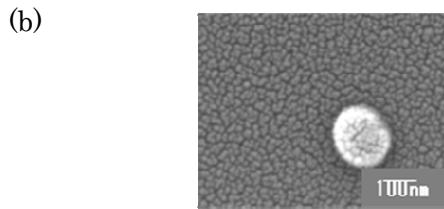
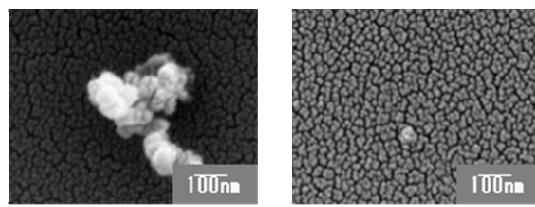


[Rh6G]= 1.6×10^{-4} M 5T2 日印加

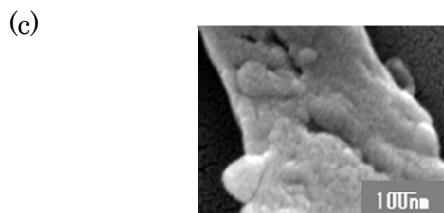
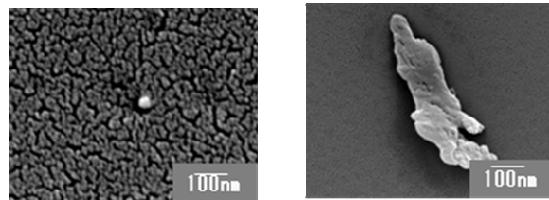
粒子の存在は確認されなかったが、発光色の変化はRh6Gの会合状態の変化に起因すると考えられる。

MTMOSを添加することによりRh6Gが高濃度でも発光を示すようになり粒子の存在も確認できた。MTMOS添加により斜め構造でRh6G分子が会合し発光を示すようになったと考えられる。

磁場を印加することで、発光強度の増大が見られ、様々な大きさの粒子がFE-SEMで観察された。磁場により粒子の凝集が起こったり、核形成が見られたりしていることから今後試料作製の考察や改良をさらにしていきたいと考えている。



[Rh6G]= 6.4×10^{-3} M 5T 2 日印加



[Rh6G]= 6.4×10^{-3} M 5T7 日印加

Figure 6. 磁場印加した試料の FE-SEM 像

4. 結言

Rh6Gの濃度の変化により発光色の変化が見られた。