

エルビウム内包フラーレンの 1.5 μm 近赤外蛍光

(名大院理¹,産総研ナノカーボン²,名大院工³,JASRI⁴,CREST/JST⁵,名大高等研究院⁶)

○伊藤 靖浩¹, 岡崎 俊也², 大窪 清吾², 赤地 祐彦¹, 沖本 治哉¹,
大野 雄高³, 水谷 孝³, 中村 哲也⁴, 北浦 良¹, 菅井 俊樹¹, 篠原 久典^{1,5,6,*}

【序論】

炭素原子のみでできた球殻分子であるフラーレンには、様々な金属原子を内包することが可能である[1]。特に 3 族元素であるランタノイド金属は効率よく内包させることができる。ランタノイド金属は磁気物性および光物性において大変興味深い性質を持っており、ランタノイド金属内包フラーレンも同様の性質を持ち合わせている。本研究はランタノイド金属の 1 つであるエルビウムを内包したフラーレン $\text{Er}_2@\text{C}_{82}$ およびエルビウムカーバイド・フラーレン $(\text{Er}_2\text{C}_2)@\text{C}_{82}$ の光物性について報告する。エルビウム内包フラーレンは現在までに”唯一”蛍光が観測されている金属内包フラーレンであり、近年注目されている。またエルビウムは $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ の遷移に由来する約 1500 nm の蛍光を発するが、可視領域に幅広い吸収を持つ炭素ケージにエルビウムを内包させることによって、エルビウム内包フラーレンは可視光を近赤外光へ変換するという興味深い性質を持つようになる。現在までに Ding らによるエルビウム内包フラーレンの蛍光特性についての報告があるが[2]、異性体の単離が完全ではないために、詳細な光物性が十分に得られていない。本研究では異性体を完全に分離した $\text{Er}_2@\text{C}_{82}$ および $(\text{Er}_2\text{C}_2)@\text{C}_{82}$ の蛍光測定を行い、炭素ケージに内包されている C_2 分子の蛍光特性への影響について考察したので報告する。

【結果および考察】

図 1 に $\text{Er}_2@\text{C}_{82}(\text{III})(\text{C}_{3v-8})$ および $(\text{Er}_2\text{C}_2)@\text{C}_{82}(\text{III})(\text{C}_{3v-8})$ の蛍光スペクトルを示す。1520 nm をピークトップに持つこれらのスペクトルは Er^{3+} の $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ への ff 遷移に由来する。 $(\text{Er}_2\text{C}_2)@\text{C}_{82}(\text{III})$ の蛍光強度は $\text{Er}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ よりも約 120 倍強いという結果を得た。 C_2 分子がエルビウム内包フラーレンの蛍光特性に影響を与えているのは明らかではあるが、どのように影響を与えているのかを明確にするために(i) Er^{3+} への影響、(ii)炭素ケージへの影響、の2つの点から考察する。

(i) Er^{3+} への影響

内包された C_2 分子が Er^{3+} へ与える影響を調べるために $\text{Er}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ および $(\text{Er}_2\text{C}_2)@\text{C}_{82}(\text{III})$ の蛍光寿命を測定した結果、それぞれ 0.48, 0.47 μs であった。 Er^{3+} 内の $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ の遷移に関する蛍光量子効率 Φ_{Fl} は次式で与えられる。

$$\Phi_{\text{Fl}} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2) / \tau_{\text{F}}$$

ここで A_1, A_2 は前指数因子 ($A_1 + A_2 = 1$)、 τ_1, τ_2 は蛍光寿命、 τ_{F} は Er^{3+} の $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ の遷

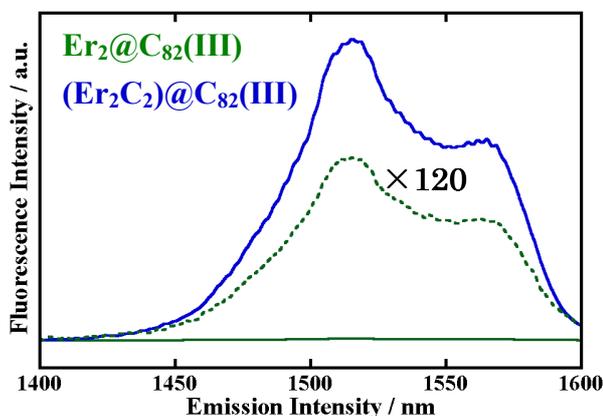


図 1 $\text{Er}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ および $(\text{Er}_2\text{C}_2)@\text{C}_{82}(\text{III})$ 二硫化炭素溶液の蛍光スペクトル。励起波長:400 nm, スリット幅: 20 nm/20 nm(励起/蛍光), 露光時間:120 s, 温度:室温

移に関する平均的な蛍光寿命(8 ms)である。この式を用いると、 $(Er_2C_2)@C_{82}(III)$ の蛍光量子収率は 0.0059 %と見積もることができる。ところが、 $Er_2@C_{82}(III)$ および $(Er_2C_2)@C_{82}(III)$ の蛍光寿命はほぼ同じであるため、 Er^{3+} 内における蛍光量子効率是不変なことがわかる。つまり、 C_2 分子は Er^{3+} に蛍光量子効率を上昇させるような強い配位子場相互作用を与えていない。このことから、エルビウム内包フラーレンの蛍光強度は炭素ケージから Er^{3+} へのエネルギー遷移効率と相関があることが予想される。

(ii)炭素ケージへの影響

$Er_2@C_{82}(III)$ および $(Er_2C_2)@C_{82}(III)$ の吸収スペクトルを比較すると、 C_2 分子が内包されることによりスペクトルがブルーシフトしていることがわかった。特に吸収の onset、つまり HOMO-LUMO ギャップが 0.78 eV から 0.99 eV に広がっている。一方 Er^{3+} 内における ${}^4I_{13/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ 間のエネルギー差は約 0.8 eV である。そのため、HOMO-LUMO ギャップの広がり炭素ケージから Er^{3+} へのエネルギー遷移効率に影響すると考えられる。励起スペクトルと吸収スペクトルの比較から、炭素ケージの LUMO から Er^{3+} の ${}^4I_{13/2}$ へ電子遷移すると示唆される結果を得た。このことから、図 2 のようなエネルギーダイアグラムを考えた。 ${}^4I_{13/2}$ よりも炭素ケージの LUMO が低い $Er_2@C_{82}(III)$ の場合、炭素ケージからエルビウムへのエネルギー遷移と炭素ケージ内での LUMO から HOMO への遷移が同時に起こり、エルビウムへの電子遷移の効率が低下する。一方 $(Er_2C_2)@C_{82}(III)$ の場合、LUMO が ${}^4I_{13/2}$ よりも上に位置しているため、炭素ケージ内遷移よりもエルビウムへのエネルギー遷移の方が大きくなる。このように炭素ケージの HOMO-LUMO ギャップの違いにより、 Er^{3+} へのエネルギー移動量に変化し、つまり蛍光強度に変化が出ると考えられる。この現象は $Er_2@C_{82}(I)(C_{5-6})$ および $(Er_2C_2)@C_{82}(I)(C_{5-6})$ の場合と比べても当てはまる。内包された C_2 分子は Er^{3+} の蛍光量子効率を変化させることはないが、炭素ケージの電子状態を変化させることによって間接的に蛍光強度を上昇させていることがわかる。

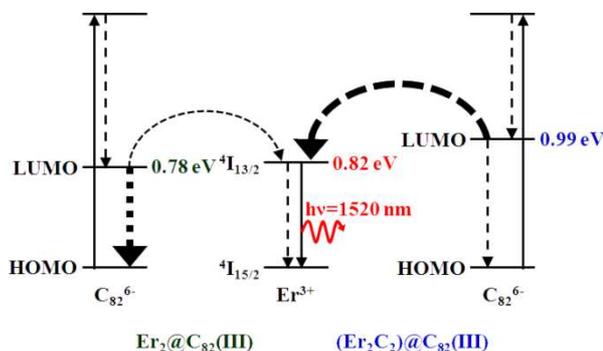


図 2 $Er_2@C_{82}(III)$ および $(Er_2C_2)@C_{82}(III)$ のエネルギーダイアグラムモデル。実線は輻射遷移、波線は非輻射遷移を表す。

【結論】

エルビウム内包フラーレンの蛍光特性は炭素ケージの HOMO-LUMO ギャップと相関があることがわかった。また C_2 分子により炭素ケージの電子状態が変化し、蛍光強度が上昇することがわかった。このことから、 C_2 分子の内包のように炭素ケージの電子状態を変化させる、例えば酸化・還元反応や有機修飾を行うことにより、蛍光強度が低いエルビウム内包フラーレンの蛍光特性を上昇させることができることが示唆される。

参考文献

- [1] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* 63, 843 (2000).
 [2] X. Ding *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 269, 72-78 (1997).

Corresponding Author: Hisanori Shinohara

E-mail: Noris@cc.nagoya-u.ac.jp Tel/Fax: +81-52-789-2482/1169