

Title	Studies on Enhancement of Luminescence of Nd <sup>3+</sup> in Liquid Media
Author(s)	長谷川, 靖哉
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40234">https://hdl.handle.net/11094/40234</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	はせがわ やす ちか 長谷川 靖 哉
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 13177 号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科プロセス工学専攻
学位論文名	Studies on Enhancement of Luminescence of Nd <sup>3+</sup> in Liquid Media (液体中における Nd <sup>3+</sup> の発光に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 柳田 祥三 教授 田中 稔 教授 横山 正明 教授 城田 靖彦 教授 新原 皓一 教授 平尾 俊一 教授 井上 佳久

### 論文内容の要旨

本論文は、量子物理化学の立場から Nd<sup>3+</sup> の配位子の分子設計を行い、液体中の発光が極めて困難とされている Nd<sup>3+</sup> イオンを強発光へと導くことに成功し、さらに Nd<sup>3+</sup> イオンの液体中における構造解析を行うことにより Nd<sup>3+</sup> の発光の詳細な機構解明に関する研究をまとめたものであり、4章から構成されている。

第1章では、Nd<sup>3+</sup> の発光準位から媒体へのフォノン緩和による無放射失活エネルギー移動の制御を目的とし、Nd<sup>3+</sup> イオンのエネルギー・ギャップから振動励起によるフランク・コンドン因子の見積もりを行い、Nd<sup>3+</sup> の周りを低振動化し重水素置換した(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)ネオジム錯体を合成している。この低振動型ネオジム錯体を用いることにより重水素化メタノール中における Nd<sup>3+</sup> イオンの発光を観測し、液体中の Nd<sup>3+</sup> の発光に初めて成功している。

第2章では、無放射失活の原因となる配位水をヘテロ原子を含む重水素化溶媒分子で置換することを目的として、様々な重水素化有機溶媒中での Nd 錯体の発光特性を検討している。溶媒に重水素化 DMSO を選択することにより発光強度を重水素化メタノール中に比べて10倍以上高めることに成功し、ネオジム錯体の発光を長寿命化することに成功している。さらに、重水素化 DMSO 分子の高い配位水置換能力を NMR および分子軌道計算から明らかにしている。

第3章では、Nd<sup>3+</sup> 錯体同士の拡散衝突による交差失活エネルギー移動の抑制を目的とし、長鎖ペルフルオロアルキル基を導入した新規な Nd<sup>3+</sup> 錯体、重水素化(トリス(ペルフルオロオクタノイルメタネート)ネオジム錯体の合成に成功している。発光量子収率の濃度依存性の検討では重水素化(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)ネオジム錯体は濃度の増加とともに発光量子収率の減少がみられるのに対し、長鎖ペルフルオロアルキル基を導入したネオジム錯体は各濃度において一定の量子収率を示すことを明らかにしている。フェルスター・デキスター機構による臨界エネルギー移動距離、およびゲゼーレ式による拡散の見積もりを行うことにより、交差失活エネルギー移動を効果的に抑制していることを明らかにしている。

第4章では、X線吸収端構造解析、電子吸収スペクトル、NMR、およびエレクトロスプレーマスペクトル解析をすることにより重水素化 DMSO 中における Nd<sup>3+</sup> 錯体の幾何学的構造の解析を行っている。この検討により Nd<sup>3+</sup> イオンに重水素化 DMSO が6分子配位し、その外側をヘキサフルオロアセチルアセトナト配位子が配位した溶液内12配位構造を明らかとし、この結晶性配位構造が長寿命発光を効率よく誘起することを提案している。

## 論文審査の結果の要旨

$\text{Nd}^{3+}$  を発光中心とする液体レーザーは、媒体を循環することで従来の固体レーザーの欠点であった発振毎の冷却の問題を解決できる理想的な高出力レーザー媒体である。本論文はこれまで困難とされていた液体中における  $\text{Nd}^{3+}$  イオンの発光を、量子物理化学の立場から分子設計することにより強発光することに成功し、その発光機構の解明に関する研究をまとめたものである。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1)  $\text{Nd}^{3+}$  の周りが低振動化された重水素置換した（ヘキサフルオロアセチルアセトナト）ネオジム錯体を調製し、重水素化メタノール中における  $\text{Nd}^{3+}$  イオンの発光の観察に初めて成功している。
- (2) 溶媒に重水素化 DMSO を選択することにより発光強度を重水素化メタノール中に比べて10倍以上高めることに成功している。
- (3) 長鎖ペルフルオロアルキル基を導入した新規な  $\text{Nd}^{3+}$  錯体を用いることにより、発光寿命、および発光量子収率を3倍に向上することに成功している。
- (4) 重水素化 DMSO 中における  $\text{Nd}^{3+}$  錯体の幾何学的構造の解析を行い溶液内12配位機構を明らかとし、この結晶性配位構造が長寿命発光を効率よく誘起することを提案している。

以上のように、本論文は、レーザー核融合用の新規なエネルギードライバーとなりうる液体  $\text{Nd}^{3+}$  レーザーの開発に関する研究であり、これまで発光が困難とされていた液体中の  $\text{Nd}^{3+}$  イオンを強発光へと導くのに成功し、さらにその発光機構の詳細な解明を行っており、光機能材料の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。