

●——「引っかけ」力を検出して光る薄膜の開発

引っかけ・こするなどの機械的刺激を材料に与えたときに光る現象をトリボルミネッセンス (TL; 摩擦発光, 応力発光とも) という。近年, この TL を示す材料は, 機械的な力によって材料が受けるダメージや歪みを可視化するセンサーとして急速に注目を集めている。TL を示す代表的な材料としてユウロピウム添加アルミン酸ストロンチウム ($\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$) があり, この結晶を微粒子化することで, 材料にかかる力を可視化する塗料なども作製されている。また, 発光性の有機分子や金属錯体の中にも, 結晶状態で鋭敏な TL を示すものが発見されている。この TL のメカニズムは未解明な点が多いものの, 主として結晶中の欠陥準位への電子捕獲や結晶の圧電効果など, 結晶特有の現象によって発現すると説明される場合が多い。そのため, これまでの TL 材料の研究対象は主として結晶であり, 透明性やフレキシビリティなどに制約を残していた。

最近, Khusnutdinova らは明瞭な TL を示すポリマー薄膜の作製に成功し, 報告した¹⁾。彼らはまず発光性銅 (I) 錯体を合成し, これをポリメタクリル酸メチル (PMMA) へと分散した透明薄膜を作製した。非常に興味深いことに, この銅 (I) 錯体ドープ PMMA 膜は, 結晶ではなくアモルファスであるにもかかわらず, 引っかけに反応して TL を示した。そこで, このメカニズムを解明するために, さまざまな雰囲気下 (窒素, アルゴン, ヘリウム, CO_2 , SF_6) および真空下にて TL 測定を行った。その結果, 真空下および CO_2 雰囲気下では銅 (I) 錯体由来の発光のみが観測されたのに対し, 窒素, アルゴン, ヘリウム雰囲気下では銅 (I) 錯体の発光に加えてこれらのガスの放電に由来する発光も観測された。一方で, 高い絶縁性で知られる SF_6 雰囲気下では TL は観測されなかった。これらのことから, PMMA を引っかけことで生じる帯電・放電を經由して銅 (I) 錯体が励起され, 発光につながるという TL メカニズムが提唱された。さらに, この TL 現象は銅/PMMA 系のみならず銅 (I) 錯体をポリスチレンやポリ塩化ビニルにドープした場合にも観測でき, また 9,10-ジフェニルアントラセンやユウロピウム (III) 錯体などの他の発光性分子をドープした PMMA 薄膜においても観測できたことから, 本手法の適用範囲の広さがうかがえる。なお, これらの TL は空気によって消光されたことから, 今回見いだされた「発光性分子ドープ薄膜の TL 現象」は空気下

における従来の TL 測定では長らく見落とされていた現象だと考えられる。

このようなシンプルなポリマーがあらゆる発光性分子を TL 活性な薄膜へと昇華させるというのは大きな驚きである。本手法の改良により, 材料のダメージや歪みをより明瞭に可視化する透明薄膜の開発へとつながることを期待したい。

1) A. Karimata, P. H. Patil, R. R. Fayzullin, E. Khaskin, S. Lapointe, J. R. Khusnutdinova: *Chem. Sci.*, **11**, 10814 (2020).

[北海道大学大学院理学研究院化学部門 吉田将己]

●——電極近傍での溶媒和構造の分光分析

電極近傍での Li イオンの溶媒和構造の分析は, 電池研究において重要でありながら測定が難しい課題である。電極と電解液の埋もれた固液界面を測定するために, X 線反射率分光法や和周波発生分光法などの界面敏感な分光法が活用されてきたが, 界面での Li イオンの濃度や溶媒和構造の定量的な議論にまでは至っていなかった。そのような背景のもと, Raberg らは減衰全反射赤外 (ATR-IR) 分光法, 密度汎関数理論 (DFT) 計算, 分子動力学 (MD) 計算を組み合わせることで, Au 電極近傍での Li イオン濃度と溶媒和構造を明らかにした¹⁾。具体的には, Au 電極を蒸着した ZnSe プリズム上に, 過塩素酸リチウム (LiClO_4) のジメチルカーボネート (DMC) 溶液を滴下し, 電極電位を制御しながら ATR-IR スペクトルを測定した。Li イオンに溶媒和することで波数シフトする (ここで DFT 計算が活用される), DMC の C=O や ClO_4^- の対称伸縮振動のスペクトル強度を見積もることで, ATR 測定空間に相当するプリズム表面から深さ $\sim 1 \mu\text{m}$ での定量的なスペクトル解析を実現した。その結果, 電極電位を約 1.2 V 負側に印加する間 (PZC に対して +0.4 V から -0.8 V) に, ClO_4^- は ~ 0.3 個/ nm^2 減少し, Li イオンは ~ 0.3 個/ nm^2 増加した。また, 正側では ClO_4^- と DMC が約 2 個ずつ Li イオンに配位するのに対して, 負側では ClO_4^- がはずれ (約 0.5 個), DMC の配位数が増える (約 3.5 個) ことが明らかとなった。これらの挙動は, MD 計算とも一致した。このような実験と計算を対応させる定量的な議論にあたって, 筆者らはいくつかの工夫を凝らしている。一つは, プリズム上に Au 薄膜を蒸着した ATR 測定は, 表面増強赤外吸収 (SEIRA) スペクトル測定と同様のセットアップであり, その増強効果を考慮した。ただし, 積極的に増強効果を狙うための Au ナノ構造化は施しておらず, 増強度は 5.6 倍程度である。また, MD 計算では分極の効果を加味した力場を利用することで, 金属電極の鏡像電荷の効果なども考慮している。本研究は, 電極近傍での溶媒和構造の変化というダイナミクスを定量的に明らかにしたという点で大きな意

義をもつ。一方で、適用可能な電極の種類や構造には制限があり、例えば実用化されているカーボン電極へのLiイオンのインターカレーションに伴う脱溶媒和過程などは、いまだ明らかとなっていない。界面分光分析研究のさらなる発展が期待される分野の一つと言える。

- 1) J. H. Raberg, J. Vatamanu, S. J. Harris, C. H. M. van Oversteeg, A. Ramos, O. Borodin, T. Cuk : *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 3381 (2019).

[大阪大学大学院基礎工学部 田邊一郎]

原 稿 募 集

トピックス欄の原稿を募集しています

内容：読者の関心をひくような新しい分析化学・分析技術の研究を短くまとめたもの。

執筆上の注意：1) 1000字以内（図は1枚500字に換算）とする。2) 新分析法の説明には簡単な原理図などを積極的に採り入れる。3) 中心となる文献は原則として2年以内のものとし、出所を明記する。

なお、執筆者自身の文献を主として紹介するこ

とは御遠慮ください。又、二重投稿は避けてください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2
五反田サンハイツ 304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会
[E-mail: bunseki@jsac.or.jp]