

引っかき刺激を検出して光る材料 —「役割分担」による新たな 設計指針—



吉田 将己

1 はじめに

「引っかく」「こする」などの機械的刺激を材料に与えることで光る現象をトリボルミネッセンス (TL, 摩擦発光) またはメカノルミネッセンス (ML, 応力発光) という¹⁾²⁾。400 年以上前に哲学者 Francis Bacon によって偶然発見されたというこの現象は、その歴史の古さにもかかわらず近年まであまり日の目を見ていなかった。これは、後述のように TL 発現のメカニズムには未解明な点が多く、戦略的な開発が困難であったためだと考えられる。しかし近年、TL 活性な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の大きさを可視化するセンサーとしての観点から急速に注目を集めている²⁾。このような TL 活性な材料は主にその材質によって無機材料と分子性材料とに大別することができる。特に、有機分子や金属錯体の結晶を用いた分子性 TL 材料は分子修飾により TL 特性をファインチューニングすることが可能なため、高機能性 TL 材料の基盤としてさらなる発展が期待される³⁾。

この分子性 TL 材料の TL メカニズムは、結晶の圧電効果や破碎に伴う電荷分離によって励起状態が生じることで発光が起こると説明されることが多い³⁾。そのため、分子性 TL 材料の多くは結晶中で反転対称性のないパッキング構造をとり、それに由来する圧電性を示すとされる。言い換えるならば、これまで分子性 TL 材料の代表的な設計指針とされてきたのが「圧電性と発光性との両立」であった。しかしながら、結晶中のパッキング構造を支配する分子間相互作用はまだまだ精密制御が困難であり、目的どおりに圧電性を示す結晶が得られるかどうかは偶然に大きく左右される。さらに、このメカニズムでは説明がつかない中心対称性をもつ結晶構造をとる分子性 TL 材料も数多く知られており⁴⁾⁵⁾、そのメカニズムにはいまだ不明瞭な点が多い。そのため、分子性 TL 材料を開発する上ではいまだに戦略的・汎用的な設計指針が確立されておらず、いわばセレンディピティにまかされた「出たところ勝負」の現象論にとどまる研究も多い。

Materials for Detecting Scratches as Light –New Design Concept Based on the “Role-separation” Approach–.

これが分子性 TL 材料の開発を長らく妨げている要因の一つだと考えられる。

2 ホスト - ゲスト結晶によるアプローチ

上述のように長らく現象論から抜け出せていなかった分子性 TL 材料の開発に対し、Chi らは初めて戦略的で明快な設計指針の開拓に成功した⁶⁾。それは「圧電性と発光性とを、ホスト結晶とゲスト分子とに役割分担して担わせる」という戦略である。確かに TL のメカニズムを考えれば圧電性と発光性とを一つの分子で両立する必要は必ずしも無いのだが、従来の固定観念にとらわれずその点に気がついた彼らの発想の転換力には驚かざるを得ない。

具体的には、彼らは分子 1 の結晶 (図 1) などの様々な圧電性結晶をホストとし、ここに蛍光性の有機分子を少量ドーブした共結晶を作製した。この結晶自身は発光性を示さないが、機械的刺激により電荷分離を起こし分子 1 の励起状態を結晶内で生じさせるため、その励起エネルギーがドーブした蛍光性有機分子へと移動できる。その結果、ホスト結晶・ゲスト分子のいずれも単独では TL を示さないにもかかわらず、共結晶化することで明瞭な TL が観測された。さらに、驚くべきことに、有機分子に替えてリン光性金属錯体であるイリジウム (III) 錯体や無機ナノ粒子である CdSe 量子ドットをゲストとしてドーブした際にも同様の TL が観測された。この、有機分子から無機ナノ粒子まで適用可能な汎用性の高さは、長らく戦略的な設計指針が見いだされてこなかった TL 材料の開発においてブレイクスルーのトリガーとなりうる結果であると考えられる。

3 ポリマーへのドーブによるアプローチ

Khusnutdinova らは、さらに簡便で画期的な方法を開発した⁷⁾⁸⁾。それは「静電気を帯びやすいポリマー内に発光性の分子をドーブする」という、驚くほどシンプルかつ汎用性の高い方法である。彼らはもともと発光性の銅 (I) 錯体を用いた機能性ポリマーの開発をしていたが、その過程で銅 (I) 錯体 2 (図 2(a)) やその誘導体をドーブしたポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜が TL を示すことを見いだした⁷⁾。これは、PMMA 薄膜が結

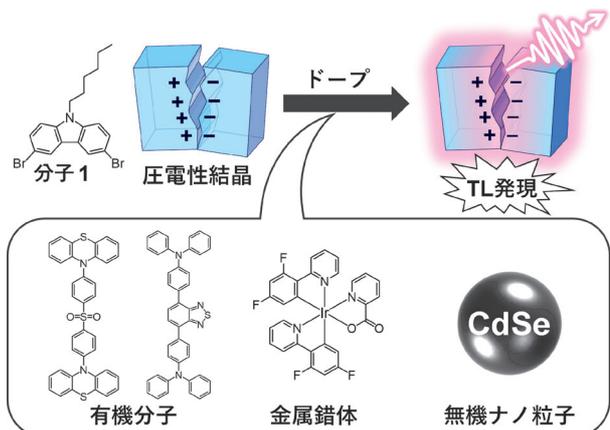


図 1 圧電性結晶へのゲストのドーブによる TL 発現

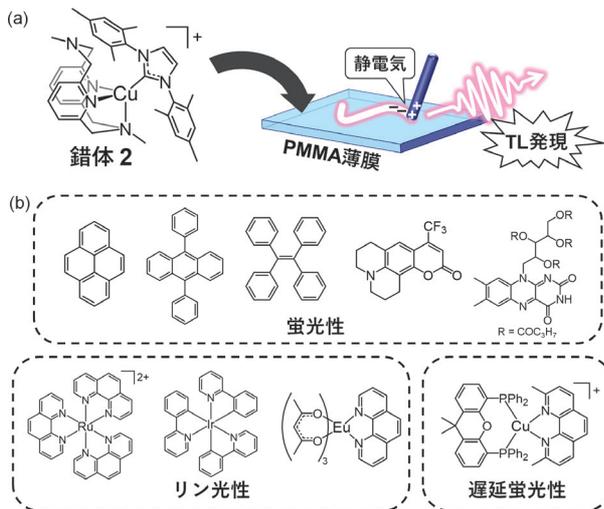


図 2 (a) ポリマーへのゲストのドーピングによる TL 発現, (b) ドーピングされた発光性分子の一覧

晶ですらないアモルファスであることを考えると、「結晶中におけるパッキング構造が重要である」という従来の常識を大きく覆す驚くべき発見である。そこで、そのメカニズムを解明するためにさまざまな雰囲気下で TL 測定を行った。その結果、窒素やアルゴン、ヘリウム雰囲気下では錯体 2 由来の発光に加えてそれぞれのガスの放電に由来する発光も観測された一方で、この TL は空気下や絶縁性の高い気体である SF₆ 雰囲気下では消光されることが分かった。これらの結果から、ホストである PMMA を引っかくことで発生した静電気が錯体 2 を励起し、TL を発生させているというメカニズムが解明された。

ここで重要なのは、前述の Chi らの研究と同様に、錯体 2 はあくまで「静電気によって生じた電荷分離状態を発光につなげる」という役割を担っているのみだという点である。言い換えれば、この錯体 2 ではなくとも発光性分子であれば同じ役割を果たせるということになる。実際に、彼らは錯体 2 に替えて様々な発光性分子を PMMA 薄膜にドーピングし同様の測定を行った⁸⁾。その結果、用いる発光性分子の構造（有機分子・金属錯体）や特性（蛍光性・リン光性・遅延蛍光性）にかかわらず（図 2(b)）、作製したすべての薄膜においてドーピングした分子に由来する明瞭な TL を観測することに成功した。また、PMMA に替えて他の汎用的なポリマーを用いた際にも明瞭な TL が観測された。特に、空気によって TL が消光されていた初報⁷⁾に対し、ポリマーとしてポリビスフェノール A カーボネート（PBAC）を用いることで湿度 40 % の空気下でも TL を発現することに成功したのは応用面からも重要な進歩である。

4 おわりに

以上、本稿では機械的刺激を検出して光る分子性 TL 材料の開発に関する最近の研究動向を簡単に紹介した。これらの研究成果から重要な点を抽出すると、TL 発現を自在に設計するためには「機械的刺激で電荷分離を起こしやすいホスト」および「よく光るゲスト」が必要である、と単純化することができる。もちろん、このホスト-ゲストを用いたアプローチには溶解度や相分離の問題などからゲストのドーピング量が制限されるなどの課題も残されている。また、分析手法としての観点からは、力の強さと発光強度の相関の定量化も必須の課題である。しかし、長らくセレンディピティに大きく依存していた分子性 TL 材料の開発において、「電荷分離と発光の役割分担」という戦略的で汎用的な設計指針を打ち立てたこれらの成果はこの分野における大きなブレイクスルーのきっかけになりうると言える。これらの研究を契機にこの分野がさらに発展し、引っかき刺激や機械的ダメージを自在に可視化してカラフルに光る新たな機能性材料の開発につながることを期待したい。

文 献

- 1) J. I. Zink : *Acc. Chem. Res.*, **11**, 289 (1978).
- 2) Y. Xie, Z. Li : *Chem*, **4**, 943 (2018).
- 3) Y. Zhuang, R.-J. Xie : *Adv. Mater.*, **33**, 2005925 (2021).
- 4) H.-Y. Wong, W.-S. Lo, W. T. K. Chan, G.-L. Law : *Inorg. Chem.*, **56**, 5135 (2017).
- 5) J. Chen, Q. Zhang, F.-K. Zheng, Z.-F. Liu, S.-H. Wang, A. Q. Wu, G.-C. Guo : *Dalton Trans.*, **44**, 3289 (2015).
- 6) W. Li, Q. Huang, Z. Yang, X. Zhang, D. Ma, J. Zhao, C. Xu, Z. Mao, Y. Zhang, Z. Chi : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 22645 (2020).
- 7) A. Karimata, P. H. Patil, R. R. Fayzullin, E. Khaskin, S. Lapointe, J. R. Khusnutdinova : *Chem. Sci.*, **11**, 10814 (2020).
- 8) A. Karimata, R. R. Fayzullin, J. R. Khusnutdinova : *ACS Macro Lett.*, **11**, 1028 (2022).



吉田 将己 (Masaki YOSHIDA)

関西学院大学生命環境学部 (〒669-1330 兵庫県三田市学園上ヶ原 1 番)。九州大学大学院理学府化学専攻博士後期課程修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》外部刺激を可視化する金属錯体結晶の開発。
E-mail : masaki.yoshida@kwansei.ac.jp