

## 研究成果報告書

研 究 題 目		500～600 nm 付近で発振する 希土類錯体レーザー媒質の開発	実 施 年 度 平成25年度
代表研究者	所属	国立大学法人 島根大学教育学部	
	氏名	西山 桂	印
1. 研究の目的・背景			
<p><b>【研究目的】</b> 本研究は「紫外線励起により、可視域の 500 – 600 nm 付近で連続波 (CW) 発振する、希土類を使ったマルチカラーレーザー媒質を創製する」ことを目的とする。このレーザー媒質は、希土類錯体を、オルガノゲル中に分散させることで実現する。ゲルを使うことにより、従来の錯体分散媒体 (シリカガラスや溶液) に特有の技術的課題を解決したことに加え、成型が極めて容易という利点がある。</p> <p><b>【研究背景】</b> 可視光領域で必要とされる波長を自由に得られるような、CW レーザー媒質の開発は、現在のところ開発途上といえる。従来の半導体 (LD) レーザーでは、例えば GaP 系、AlGaAs 系など数種類が可視域で実現しているものの、特に 500 – 600 nm (緑～橙) 付近の選択に乏しい。一方、パルスレーザー (ナノ秒、ピコ秒、フェムト秒) の場合、光パラメトリック増幅 (OPA) 装置を使えば、赤外から可視光、紫外領域にわたる任意の発振波長を得ることが可能である。ただし OPA を使用する場合、装置が高価 (数百～数千万円) かつ大がかりになる。しかも、用途によっては、パルスレーザーではなく CW レーザーの使用が必須という場合も多い。</p> <p>CW レーザーが要求される一例として、白内障治療を目的とした網膜のレーザー光凝固術が挙げられる。網膜病理部に CW レーザーを照射すると、タンパク質の熱凝固により、病理部が除去される。この術式にパルスレーザーは使えない。なぜなら、パルスレーザーでは光子密度が大きすぎて、目の組織そのものを破壊するからである。また、水晶体を通過して網膜へと達する波長として、この CW 光源は可視光域であることが求められる。</p> <p>そこで、希土類発光を利用した CW レーザー媒質が開発できれば、500 – 600 nm 付近の CW レーザー光を、波長変換装置を使うことなく、容易に得ることができる。</p> <p><b>【電気エネルギー科学研究としての意義】</b> レーザー技術は、光電場と物質との相互作用の根幹に迫るものであり、電気エネルギー科学の基礎・応用研究として極めて重要な位置を占める。その一方、500 – 600 nm 付近で発振するレーザー光の波長選択性が高まれば、色素増感太陽電池の研究にも役立つ。すなわち太陽電池セルに使われる色素は、Ru 系で 530 nm 付近、Ir 系で 600 nm 付近にも吸収極大を持つ。希土類レーザー媒質による新規発振波長が実現できれば、これらの吸収帯を簡便・安価なレーザー装置で励起できる。従って、セル内での光化学初期過程や、光電エネルギー変換の基礎過程の解明に大きく寄与すると期待される。</p>			

## 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

### 【希土類錯体をオルガノゲルに分散させた系の発光挙動】

まず、Eu（ユウロピウム）錯体（図1）を、オルガノゲル中に分散させた。この系を“Eu@gel”と記述する。

Eu@gel は、UV (>300 nm) を用いて有機配位子を励起すると、Eu<sup>3+</sup>からの614 nmの発光線（橙色）を示す。

今回使用したオルガノゲルは、*p*-クロロフェノールと界面活性剤（AOT）とが有機溶媒中において自己組織化によりゲル化した材料である。このゲルは、直径 500 nm、長さ 10 μm 程度のファイバー束（ひも状）構造からなっている。AFM（原子間力顕微鏡）による観察、また分光実験の結果、Eu 錯体はファイバー束の外側に局所的に位置していることが明らかになった。このような局所構造のおかげで、オルガノゲル中への Eu 錯体の最大担持量： $c_{\max} = 800 \mu\text{M}$  が実現できた。一方、溶液（有機溶媒）中に分散させた場合は  $c_{\max} = 100 \mu\text{M}$  であるので、ゲル中では約 1 桁の担持量増大が実現している。

このような構造を反映して、Eu 錯体のオルガノゲル中での発光量子収率： $\Phi = 0.22$  に対し、溶液中では  $\Phi = 0.16$  となり、ゲル中において  $\Phi$  が向上することが示された。

このような構造を反映して、Eu 錯体のオルガノゲル中での発光量子収率： $\Phi = 0.22$  に対し、溶液中では  $\Phi = 0.16$  となり、ゲル中において  $\Phi$  が向上することが示された。

【Eu@gel の発光プロファイル  $I(t)$ : 励起光強度  $E_{\text{ex}}$  依存性】 Eu@gel を、光路長 2 mm の石英セルに封入し、YAG レーザーの 3 倍波（355 nm、パルス幅: 9 ns）で励起した。そこで、系からの発光の時間プロファイル  $I(t)$  の励起光強度  $E_{\text{ex}}$  依存性を観察した。その結果を図2に示す。 $E_{\text{ex}}$  の増加に伴って、 $I(t)$  の早い成分が顕著に増加していることが明白である。この他にも、系から放出される全光子数を見積もるなどして、Eu@gel の発光は、増幅された自然放出（amplified spontaneous emission; ASE）であると結論づけた。この結果は、Eu@gel 材料がレーザー媒質として展開できることを意味している。

一方、Eu 錯体を溶媒に分散させた材料からは、ASE の発生は観察されなかった。ASE の出現には、オルガノゲルに分散させることが必須であると示された。

【申請調書に対する計画達成度】 申請調書においては、「希土類錯体をオルガノゲル中に分散させた材料のレーザー実現を明確化する」ために「共振器の改良」を掲げた。本研究では、石英セルを共振器として用い、励起光と直交する方向から ASE を観察した。今回の成果として、 $I(t)$  の詳細解析により、Eu@gel がレーザー媒質として応用できる可能性を十分に示すことができた。今後、共振器の開発を進展させれば、発振しきい値を低下させるなどレーザー媒質としてより具体的な展開が得られるものと期待される。

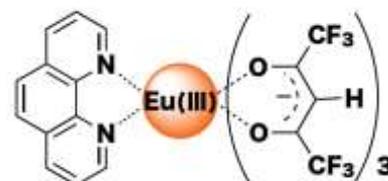


図1. 希土類錯体 Eu(hfa)<sub>3</sub>(phen)

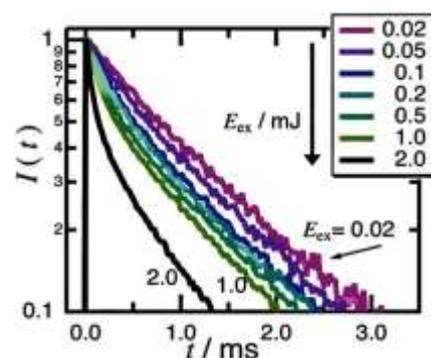


図2. Eu@gelにおける発光プロファイル  $I(t)$  の励起パルス  $E_{\text{ex}}$  依存性

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

消耗品（合成用ガラス器具等）、英文校閲費、情報収集旅費（国内）については、おおむね当初申請通りに使用した。なお申請時においては、設備備品費として、微弱光検出のための「マルチチャンネル型発光スペクトル検出器ヘッド」800千円を予定していた。ところが今回の発光材料は、予想よりも高強度の発光が得られたので、別予算で購入した安価な光検出器にて期待通りの観察ができたこと、及び今回の助成措置額の充足率に照らし合わせ、「積分球ユニット」を購入した。この装置は、希土類錯体をオルガノゲルに分散させた材料の光学特性を正確に測定するために使用した。

また、謝礼金（物性測定）については執行しなかった。物性測定に予想以上に高度技術を要したため、委託を中止し、報告者自身が測定を行ったことが理由である。一方、大学における当経費の管理費として、項目「その他」に「間接経費」を新たに計上した。

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

**【マルチカラーCWレーザー媒質への展開】** 本研究によって、Eu錯体（614 nm: 橙色）をオルガノゲルに分散させた場合、ASEが観察され、希土類錯体@ゲルの実現可能性が十分に示された。マルチカラー化への対応として、錯体中の希土類を変更すれば、可視光の種々の発振波長を持つCWレーザーへの展開が可能となる。例えば500–600 nm付近においては、Tb（テルビウム）錯体を使用すると545 nm（緑色）の媒質が可能となる。他にも、可視域で発光を持つ希土類が多く知られており、錯体を設計しオルガノゲル中に分散させることによって、レーザー媒質としての展開が図られる。

**【共振器への実装】** 本研究では、Eu@gel材料を石英セル中に封入してレーザー媒質としての展開可能性を検討した。実用化に向けては、エタロンを共振器として使用する、あるいは面発光レーザーを使うなど、レーザー素子としての実装研究が今後の重要な課題となる。

そのうえで、波長可変CWレーザー光を実際に使用して、網膜タンパク質の光凝固術への展開に取り組みたい。当該術式自体は、既存のCWレーザー光源を用いることで、医療領域においても既に実用化段階に達している。CWレーザーの波長選択性が広まることで、病理部深度に応じた治療が実現可能となり、当技術に対する社会的な要請は極めて大きいものと考えられる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

○原著論文（査読付）。論文謝辞欄に、当財団への謝辞が明記されたものを掲載。

1. **\*K. Nishiyama**, Y. Watanabe, T. Harada, K. Kamada, H. Kawai, “Generation of amplified spontaneous emission from rare-earth complexes dispersed in phenol + AOT self-assembled organogels”, *J. Mol. Liq.* (2014), 印刷中.
2. T. Harada, K. Tokuda, **\*K. Nishiyama**, “Emission properties of Sm complexes substituted with asymmetric  $\beta$ -diketonato ligands in solution”, *J. Mol. Liq.* (2014), 印刷中.
3. T. Harada, R. Hasegawa, **\*K. Nishiyama**, “Efficient 4f–5d Emission Processes of Ce<sup>3+</sup> Complexes with Benzimidazole-based Tetradentate Ligands”, *Chem. Lett.* (2014), 印刷中.

○国際会議発表

4. **\*K. Nishiyama**, K. Watababe, Y. Watanabe, S. Katsube, T. Sato, Y. Katsumoto, T. Kaji, M. Hiramoto, “Development of gel laser materials using rare-earth complexes applicable to green–orange color-tunable lasers. 1. Surface-liquid interactions of organogels”, EMLG - JMLG annual meeting 2013, Lille, France, September 2013.
5. Y. Watanabe, T. Harada, K. Kamada, H. Kawai, **\*K. Nishiyama**, “Development of gel laser materials using rare-earth complexes applicable to green–orange color-tunable lasers. 2. Molecular interactions among the complexes and organogel framework, EMLG - JMLG annual meeting 2013, Lille, France, September 2013.
6. **\*K. Nishiyama**, “Synthesis of color-tunable rare-earths nanoparticles emitting in the visible region by means of a homogeneous precipitation method, 7th Mini-Symposium on Liquids, Fukuoka, Japan, July 2013.
7. Y. Watanabe, **\*K. Nishiyama**, “Development of rare-earths laser materials dispersed in organogels: elucidation of molecular interactions between the complexes and gel interfaces, 7th Mini-Symposium on Liquids, Fukuoka, Japan, July 2013.

○国内会議発表

10 件（スペースの都合上、掲載省略）

詳細は、島根大学西山研究室・Facebook ページ

<https://www.facebook.com/nishiyama.lab>  
に掲載。

公益財団法人中国電力技術研究財団  
試験研究および産業に関する調査・研究 会計報告書

所属・役職 国立大学法人 島根大学教育学部・准教授

氏 名 西山 桂 印

研究題目 500～600 nm 付近で発振する希土類錯体レーザー媒質の開発

に関する平成25年 4月 1日～平成26年 3月31日の会計を以  
下のとおり報告いたします。

(単位：円)

費 目	品 名	決 算 額	使 途 ・ 内 訳 等
設備備品費		300,300	積分球ユニット
消耗品費	光学部品	346,710	分光用レンズ、ミラー等
	希土類原料	241,500	希土類硝酸塩等
	有機材料	183,540	有機配位子、溶媒等
	ガラス器具	161,626	ビーカー、フラスコ等
印刷費		0	当初、論文別刷り費を計上したものの、PDF 別刷りとしたため費用が発生しなかった。
旅費	情報収集旅費	82,690	松江市-北九州市他
謝礼金		0	物性測定の委託を中止し、報告者自らが測定を行ったので費用が発生しなかった。
その他	英文校閲費	13,634	投稿論文の英文校閲
	間接経費	70,000	大学による間接経費。
合 計		1,400,000	

・費目・品名については、設備備品・消耗品・借料損料・資料費・旅費  
など**助成申込時の費目に沿って購入品等**を記載してください。