

(様式第5号)

## 発光性イオンガラスの X 線構造解析 X-ray structural analysis of emissive ionic glass

楊井伸浩・久光翔太  
Nobuhiro Yanai, Shota Hisamitsu

九州大学大学院工学研究院応用化学部門  
Department of Chemistry and Biochemistry, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

発光性のイオンガラス中のナノ構造情報を得るために、X線回折測定を行った。発光性のジフェニルアントラセン部位を有するアニオンと、アルキル鎖および複数のフェニル基を有するホスホニウムカチオンを組み合わせた種々のイオンガラスの回折パターンを比較した。低角側に特徴的なピークを確認し、構成イオン種の変更によりイオンガラス中の構造をコントロールすることが可能であることが分かった。

#### (English)

X-ray diffraction measurements were conducted on several types of fluorescent ionic glasses to collect information about nanostructures in the ionic glasses. Characteristic peaks were observed at low angle region, which is correlated to ion-ion distances in the nanostructures of ion glasses. The different peak position of the low-angle peaks with different counter cations indicates that nano-structures in ionic glasses can be controlled by changing the cation species.

### 2. 背景と目的

液体などのアモルファス材料は当方的で均質なランダム状態であるというのが従来の認識であったが、それに反して実は液体が局所のおよびメソスコピックな秩序構造を有することがソフトマター物理における最近の研究により示唆されている。しかし、そのような準安定状態が持つ秩序構造を積極的にコントロールし、機能に繋げる試みは存在しなかった。

申請者らはこれまで発光性イオン液体中のナノ構造が光機能に与える影響を系統的に検討してきた。液体中のナノ構造の形成を駆動力として $\pi$ 平面部位同士の相互作用を誘起し、光機能性部位をイオン液体中に配列させて効率的な励起子の拡散を達成した。これにより長波長光を短波長光に変換するフォトン・アップコンバージョンを低励起光強度において高効率に発現することに成功した。

そこで本研究では、イオン液体中と同様なナノ構造を有し、固体で成形性の高いイオンガラス材料に研究を進展させ、高効率なフォトン・アップコンバージョンを示すイオンガラスの創出を目的とした。イオンガラス中のナノ構造と光機能の相関を得るため、発光性のアニオンと種々のカチオンを組み合わせて合成したイオンガラスのX線構造解析を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

合成した様々な構造を有するイオンガラスに対し、放射光を用いたX線回折測定を行った(図 1)。ガラス基板上にイオンガラスを載せたものを試料とし、X線検出器としてNaIシンチレータ、受光スリットとしてPSA(角度分解能: 0.5°)を用いてX線回折パターンを測定した。実験はHe雰囲気下にて常温で行い、放射光の光源には15 keV (0.8267 Å)のものを用いた。

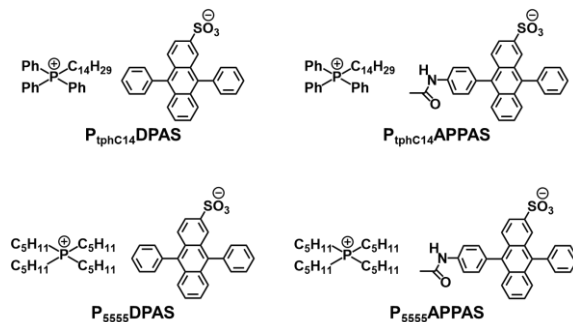


図 1 用いたイオンガラスの分子構造。

### 4. 実験結果と考察

今回測定した発光性イオンガラスは、いずれも低角側に特徴的な回折ピークを示した(図 2)。この領域に現れるピークは以前の測定においてイオン液体中にも観測されたものと同様、イオン種が形成したネットワーク構造やドメイン構造同士の距離を反映すると考えられる。

フェニル基と長鎖アルキル基をともに有し、異方的な構造を有する  $P_{tphC14}$  カチオンからなるイオンガラスは、等方的な4本のアルキル基を有する  $P_{5555}$  カチオンによるイオンガラスと比べてより低角側に鋭いピークを有し、また6~7°付近にブロードなピークも見られた。これは、カチオンの分子構造がイオンガラス中のナノ構造の異方性に影響を与えることを示唆する結果である。

一方、同じ構造を有するカチオンに関してアニオンの分子構造の影響をみると、水素結合部位を有する APPAS アニオンを用いたイオンガラスは DPAS アニオンを用いたイオンガラスよりも高角度側に回折ピークを示すことが明らかになった。より嵩高い分子構造を有する APPAS アニオンによるイオンガラスの回折ピークが高角度シフトしていることは、イオンガラスのナノ構造中で APPAS の有する水素結合部位同士が相互作用することで分子がより密にパッキングしていることを示す結果となった。

本測定により、これまで主に研究対象としてきたイオン液体材料と同様に、 $\pi$ 平面を有する発光性イオンガラス中においてもナノ構造が形成されるということを明らかにできた。また今回、カチオンの構造対称性の影響、アニオンの水素結合部位の影響を観測することで、アモルファスイオン性材料中のナノ構造中での分子集合様式に関するより詳細な知見を得ることができた。

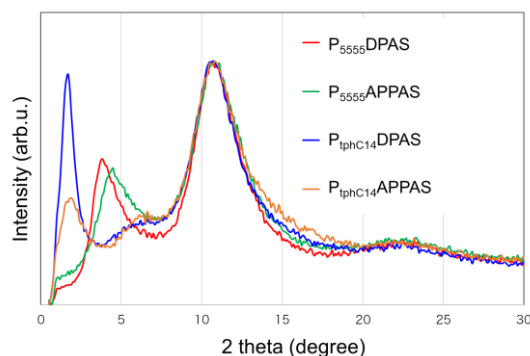


図 2 試料から得られた X 線回折パターン。

### 5. 今後の課題

今回の測定結果から、イオン液体と同様のナノ構造をイオンガラス中に形成しうることが分かった。今後はフォトン・アップコンバージョン特性の評価を系統的に行っていき、イオンガラス中の構造が光機能に与える影響を明らかにしていく。また、色素部位の構造も変化させ、異なる変換波長を達成しうるイオン液体やイオンガラスを創出し、その内部ナノ構造も併せて明らかにしていきたいと考えている。これらの検討を通じ、高性能な光機能を発現するソフトマテリアルの設計指針を確立できると期待される。

### 6. 参考文献

“Nanostructural Organization in Ionic Liquids” José N. A. Canongia Lopes and Agílio A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 3330-3335.

### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

“Photon Upconverting Ionic Liquids: Effective Triplet Energy Migration in Contiguous Ionic Chromophore Arrays” Shota Hisamitsu, Nobuhiro Yanai, and Nobuo Kimizuka *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*,

11550-11554.

“Two-dimensional structural ordering in a chromophoric ionic liquid for triplet energy migration-based photon upconversion” Shota Hisamitsu, Nnobuhiro Yanai, Hironori Kouno, Eisuke Magome, Masaya Matsuki, Teppei Yamada, Angelo Monguzzi, and Nobuo Kimizuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 3233-3240.

**8. キーワード** (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

- ・ イオンガラス
- ・ ナノ構造
- ・ フォトン・アップコンバージョン

**9. 研究成果公開について** (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2019 年 8月)

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期:           年    月)