

《 解 説 》

希土類発光素子のホストとしてのナノゼオライトー
ネオジム (III) 近赤外フォトルミネッセンスを制御する

梁 宗範, 和田雄二

大阪大学大学院工学研究科

光科学の研究者にとって、ゼオライトを反応、発光、光エネルギー制御のホストとして用いる期待は大きい。しかし、従来のマイクロサイズの粒径を持つ白色粉体では、光に対して透過性、散乱などの問題が、光科学への応用を困難にしていた。筆者らは、ナノゼオライトを媒体中に透明コロイド分散することでこの問題解決の糸口を見いだした。ネオジム (III) はNd(III)-YAGレーザーの発光体として知られているが、その近赤外領域の励起エネルギーはO-H、C-H振動へのエネルギー移動および近接するNd(III)イオン間のエネルギー移動に伴って急速に失活するため、水、有機溶媒、プラスチック等の環境中では決して発光は得られない。筆者らは、Nd(III)錯体をナノサイズゼオライト細孔内に導入し、低振動の分子を配位させることで強力な近赤外発光を達成した。この高効率発光ナノゼオライトは、有機溶媒中で透明なコロイドを構成し、強いフォトルミネッセンスを与える。希土類交換ゼオライトの発光性制御の指針について言及する。

1. 序論

1.1 ゼオライトの新しい用途

純物質分子あるいは複合分子を用いて高秩序ナノ構造を設計・創製する技術は、新規な電子工学、光工学、ならびに磁気デバイス工学を創製するために必須となった。その魅力的な手法のひとつは、ナノメートルサイズの単位構造を有する固体ホスト格子を用いることである。ゼオライトは、高い機械的強度と熱的安定性をもつことから有機ホストに比較して有利である。ゼオライトをホストとする種々のホストゲスト系が研究されてきた。すなわち、金属クラスター、半導体ナノクラスター、金属錯体、有機化合物ならびに導電性高分子である。これらは、“分子ふるい”としての古典的な用途とは異なり、以前には考えられなかった新規な応用、すなわち、データ保存¹⁾、量子電子工学²⁾、非線形光学³⁾、化学センサー⁴⁾、レーザー⁵⁾、ナノ反応容器⁶⁾、そして光エ

ネルギー変換系⁷⁾への展開を目指したものである。

1.2 希土類発光材料

希土類イオンの発光は、ほとんどの場合、f軌道間の遷移に起因している。f電子は、d軌道により周囲の化学環境からシールドされているため、その原子固有の性格を保持している。結果として、吸収および発光スペクトルの位置は環境にはほとんど依存せず、鋭い線状となる。加えて、f-f遷移は禁制であり、その多くはスピン禁制でもある。従って、電子遷移は遅く、マイクロ秒からミリ秒の時間領域で起こる。

発光性の希土類材料は、今日、幅広く使われている。主要な用途として、発光性ディスプレイ、蛍光灯、X線感光材料、およびレーザー材料がある。しかし、これらの材料の発光特性は研究の結果、物理学的原理の限界に近付いており、従来の材料を扱う限り、より性能の高いものを作ることは不可能となり、材料設計、研究手法に大きな変化が望まれる状況になった。

近年、希土類イオンをドープした無機ナノ粒子を有機媒体中にコロイド分散した系が注目され始めた。

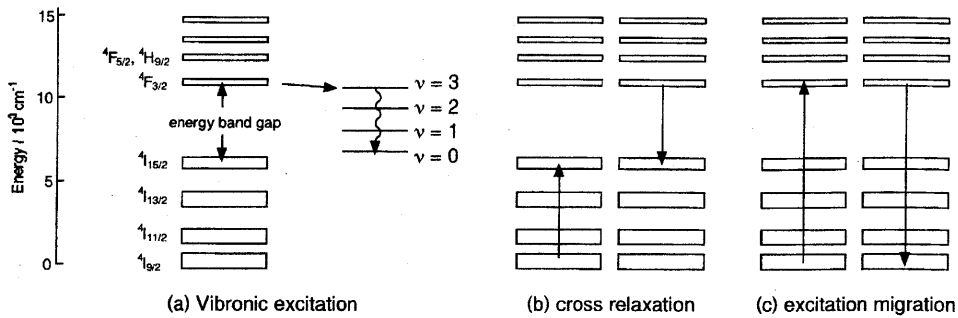


図1 Three major nonradiative relaxation processes of Nd(III). (a) vibronic excitation, (b) cross relaxation, (c) excitation migration.

高分子を基本材料とする通信システム、レーザー、高分子ディスプレイ、およびLED技術に高い関心が寄せられるようになったためである⁸⁾。

1.3 有機媒体中で強発光するNd(III)系設計

ネオジムイオン (Nd(III)) は $4F_{3/2}-4I_J$ ($J=9/2, 11/2, 13/2, 15/2$) の遷移に対応する近赤外領域に発光を示し、レーザー発信に理想的な4準位系を有するため、高い出力を示す $Y_3Al_5O_{12}:Nd(III)$ (YAG)、 $YLiF_4:Nd(III)$ およびリン酸ガラス $:Nd(III)$ を材料とするレーザーに用いられている。近年、有機媒体中の発光性Nd(III)を創製する試みが強い興味を引いている。これは、有機流体レーザー¹⁰⁾、光通信用光プラスチックファイバー⁹⁾、近赤外イミュノアッセイ法¹¹⁾の開発・発展に重要なためである。しかし、Nd(III)の近赤外発光は、これらの媒体中で得ることは困難である。これを理解するためには、励起状態にあるNd(III)が被るエネルギー失活過程を論ずる必要がある。

1.3.1 振動励起 (図1)

Nd(III)の電子準位は、周囲環境中の振動子と相互作用することによりその振動励起を起し、結果的にNd(III)の励起エネルギーの無放射緩和につながる。この振動励起速度は、発光準位と遷移する先の電子準位との間のエネルギーギャップならびに振動子の振動エネルギーによって決定される¹²⁾。Nd(III)のエネルギーギャップは小さい ($\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$) ため、有機化合物の有するO-HやC-Hの振動とカップリングし、効率的な無放射振動失活が起こる¹³⁾。

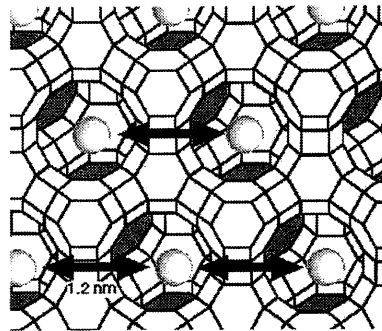
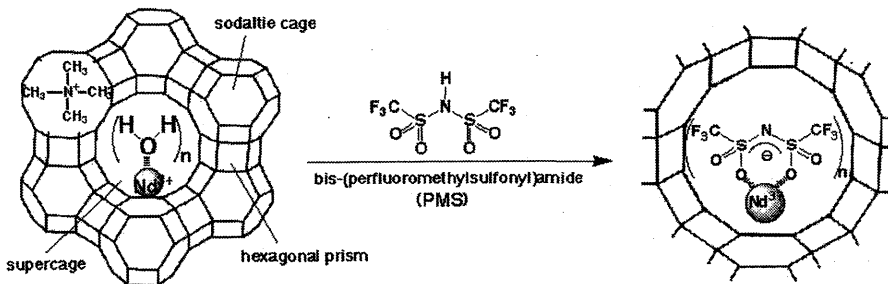


図2 Faujasite zeolite as a suitable host for suppressing nonradiative relaxation processes of Nd(III).

1.3.2 濃度消光 (図1)

Nd(III)の濃度が増加すると、イオン間距離が小さくなり、交差失活および励起エネルギー移動に伴う無放射失活速度が増加する¹⁴⁾。これらの速度は、双局子-双局子無放射エネルギー移動過程を記述するFörster-Dexter理論^{15,16)}に従い、距離の6乗に反比例する。交差失活は、励起エネルギーが部分的に近接イオンに移動する過程で、結果的に生じる2個の低い励起状態のイオンは基底状態へと急速に緩和する。一方、ホッピングによる励起エネルギー移動は、発光効率を減らすことはないが、移動の過程で励起子は不純物、欠陥にトラップされ無放射失活を起す。

以上の失活過程を考えると、有機媒体中でのNd(III)の高効率な発光を得るためにはC-HないしO-H等の高い振動数を有する結合を周囲環境から排除すること、ならびに濃度消光を抑制するためにある距離でイオンを分離・固定することが戦略となる。



Scheme 1

1.4 ゼオライトを用いたNd(III) 発光系

希土類イオンをドーブしたゼオライトはクラッキング触媒への利用がよく知られている。ゼオライト中の希土類イオンの発光は、ゼオライト中のイオンの位置の解析のために観測された例が多い¹⁷⁾。しかし、最近、設計・制御可能なモルフォロジーと低コストという特徴のため、ゼオライトの蛍光材料への利用は魅力的なオプションとなってきた¹⁸⁾。

低振動エネルギーのSi-O-SiおよびSi-O-Al網目構造からなるゼオライトは、希土類近赤外発光のホストとして適している。特にホージャサイト型ゼオライトはイオンを一定距離に固定化し、さらに第2の分子を取り込むスーパーケージを有していることから最適のホスト材料と言える(図2)。しかし、ゼオライト中のNd(III)の近赤外発光に成功した例はなかった。これは、吸着水ないしゼオライト壁に存在するヒドロキシル基が振動励起による励起エネルギー失活の原因になるためである¹⁸⁾。

1.5 ナノゼオライト

ゼオライト結晶成長の基礎的な研究において、ゼオライトナノ結晶の合成には興味を持たれていた¹⁹⁾。また、触媒としての観点からは、大きな外表面と細孔内への反応物質の拡散が速くなることから、ナノ結晶利用の有用性が考えられていた。

光科学的あるいは電気化学的に活性な化学種をゼオライト細孔内に包埋した系に関する多くの研究がある¹⁻⁷⁾。ナノゼオライトは、これらの研究に用いれば多くの優れた点が期待できる。第一に、透明なコロイド溶液が構成できるため、分光学的な研究を行うために適している。第二にサイクリックボルタンメトリー等、電気化学測定において、ゼオライト細

孔内の外表面に近い化学種がレドックス反応に関与するとする証拠がある。ナノサイズゼオライトを用いれば、ゼオライト細孔内の化学種の多くを電気化学的手法で扱えることになる。第三にゼオライトをホストとする光化学反応系は、マイクロサイズの光散乱の強い系に比較して大きな利点となる。

1.6 本稿の趣旨

筆者らは、有機溶媒、プラスチックとの複合化を念頭に置き、ホージャサイト型ゼオライトナノ結晶をホスト材料とするNd(III)発光体を創製した。その内容を記述し、ゼオライトを発光材料として展開する指針を明確化することにより、さらに広範な応用への展開への展望につなげたい。

2. ナノサイズホージャサイトゼオライト細孔内のネオジム錯体の高効率近赤外発光²⁰⁻²³⁾

ゼオライト細孔内において、Nd(III)の発光を得るためには、Nd(III)の配位水を取り除く必要がある。高温加熱により配位水は脱離するが、ナノ結晶の凝集を引き起こす。筆者らは、Tetramethylammonium ion (TMA⁺)をカウンターカチオンとするゼオライトナノ結晶をホスト材料として選択、そのスーパーケージ内のNd(III)の配位水を低振動エネルギー結合から成る配位子bis-(perfluoromethylsulfonyl)amide (PMS)で置換することで、有機媒体分散可能型Nd(III)強発光体の創製に成功した(Scheme 1)。また、Judd-Ofelt解析から判明したゼオライト細孔内のNd(III)の位置と発光効率との相関の明確化を試みた。

図3に示す粒径50~80 nmのホージャサイトゼオライトナノ結晶(以下、TMA-nano-FAU)は既報に

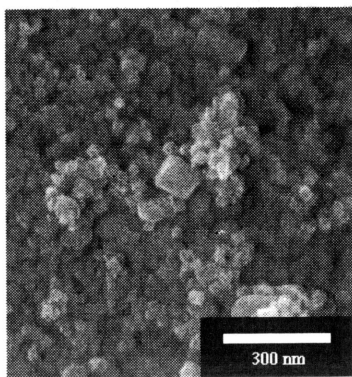


図3 SEM image of synthesized TMA-nano-FAU zeolite. By XRD analysis, it was revealed that the synthesized zeolite consisted of FAU.

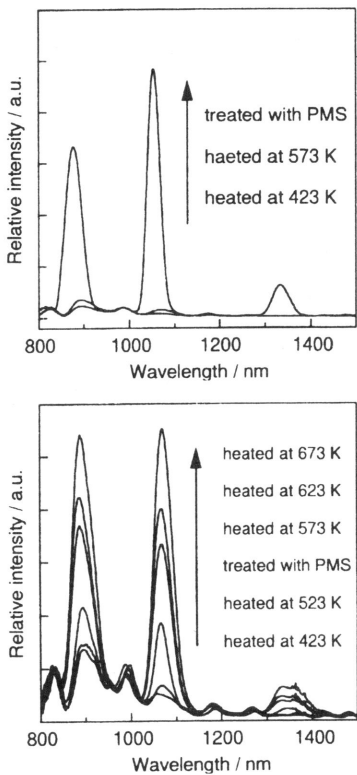


図4 Emission spectra of Nd(III)-exchanged TMA-nano-FAU (top) and Na-micro-FAU (bottom) zeolites prepared under different conditions.

従い合成した。ホーージャサイトゼオライト (Na-micro-FAU) は触媒学会参照触媒である。0.1 M

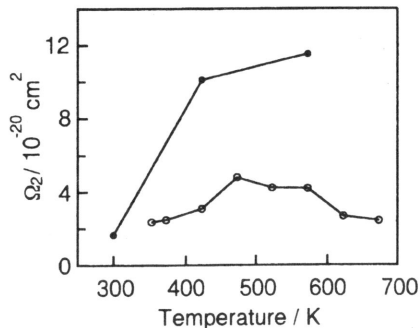


図5 Changes in the Ω₂ value of the Nd(III)-exchanged zeolites heated at different temperatures; TMA-nano-FAU (closed circle), Na-micro-TMA (open circle).

NdCl₃·H₂O 水溶液を用いて、ゼオライト細孔内の TMA + または Na⁺ を Nd(III) で置換した。ICP 測定より、単位格子当たりの Nd(III) 数は、TMA-nano-FAU および Na-micro-FAU でそれぞれ 14.3, 14.4 と決定した。ゼオライトを 423 K にて真空脱気した後、373 K での気相反応により PMS を細孔内に導入した。

2.1 発光特性とゼオライト内における Nd(III) の位置の相関の解明²¹⁾

図4にPMS処理、あるいは異なる温度で加熱処理したNd(III)交換ゼオライトの発光スペクトルを示す。TMA-nano-FAUではPMS処理によってのみNd(III)起因の発光が誘起された。Nd(III)の配位水がPMSによつて的確に置換されたものと考えられる。対照的に、Na-micro-FAUでは処理温度が高温になるにつれ発光強度が増大し、PMS処理によって得られた発光を上回った。これは、配位水の熱脱離のためと考えられる。2種のゼオライトで観測された挙動の相違には、Nd(III)のサイト選択性が起因しているものと考えられる。

図5にJudd-OfeltパラメーターΩ₂の加熱温度依存性のプロットを示す。Ω₂はNd(III)が存在する配位子場の対称性を表す数値で、数値が大きいくほど配位子場の非対称性が高い。Na-micro-FAUのΩ₂は473 Kまで上昇した後下降し、623 Kからはほぼ一定値を示した。イオン交換直後、Nd(III)はスーパーケイジ内にて8または9個の水分子に囲まれ、球対称な配位子場を経験している。加熱で配位水が減少すると、Nd(III)はソーダライトケイジへ移動し、対称

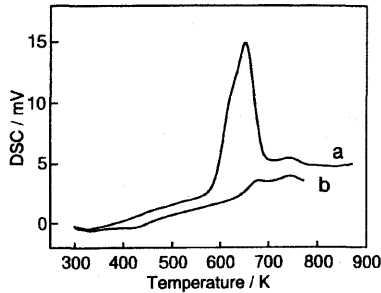


図6 DSC curves of synthesized TMA-nano-FAU zeolite nanocrystallites. (a) before and (b) after exchange by Nd(III).

性が低下する。水分子の脱離がさらに進行すると、最終的には、12個の酸素原子に囲まれるために大きな安定化を受けるヘキサゴナルプリズムに到達する。ソーダライトケイジおよびヘキサゴナルプリズム内のNd(III)の配位子場の対称性は、それぞれ C_{3v} と O_h で表され、後者の方が高い対称性を持つ。 Ω_2 の加熱温度依存性は、473 Kまではスーパーケイジからソーダライトケイジへの移動、473 から623 Kまではソーダライトケイジからヘキサゴナルプリズムへの移動、623 Kからはヘキサゴナルプリズムに留まったことを示す。ソーダライトケイジにおいて、希土類イオンは一つの配位水を持つとされる。473 Kまで発光が観測されないのはこのためであろう。ヘキサゴナルプリズムへの移動が始まる473 Kより高温で発光が観測されるのは、このケイジでNd(III)が配位水を持たないためと推測される。

一方、TMA-nano-FAUでは、 Ω_2 は極大値はなく上昇するのみであった。図6にTMA-nano-FAUのNd(III)交換前後のDSC曲線を示す。Nd(III)交換前のTMA-nano-FAUにおいて、623および773 Kの発熱ピークはそれぞれスーパーケイジ、ソーダライトケイジ内のTMA⁺の分解に因る。Nd(III)交換後で、前者のピークは消失したことから、スーパーケイジ内のTMA⁺はNd(III)で交換できるが、ソーダライトケイジ内のものは不可能であると判る。すなわち、TMA-nano-FAUでは、ソーダライトケイジに存在するTMA⁺のために、Na-micro-FAUでみられたようなカチオン移動は起こらないと考えられる。 Ω_2 の上昇は、Nd(III)が内部のケイジへカチオン移動することなしにスーパーケイジに留まり、球対称配位

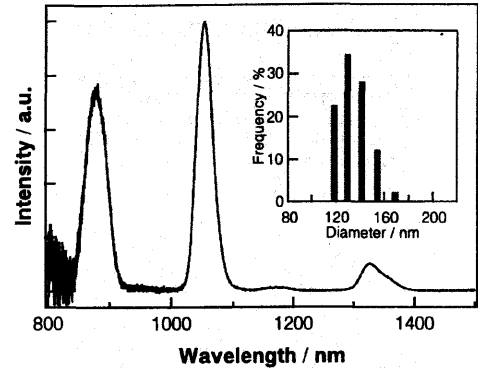


図7 Emission spectra of the dispersion of Nd(III)-exchanged TMA-nano-FAU treated with PMS. Inset shows the size distribution measured by DLS.

子場を与える配位水が脱離したためと推測される。水の再吸着による Ω_2 の低下が確認され、このことは上に述べたことを支持する。

PMS分子は細孔径の大きなスーパーケイジケイジを拡散する。TMA-nano-FAUでは、Nd(III)が内部のケイジへ移動することなく常にスーパーケイジに存在するので、容易な配位が達成され、この時にNd(III)に配位している水分子を除去する。これがPMS処理による高効率発光誘起の要因である。

2.2 分散ゼオライトの安定性と光物性²⁰⁾

PMS処理をしたNd(III)交換TMA-nano-FAUは、ジメチルスルホキシドにコロイド分散することが可能である。その動的光散乱測定(図7)より、2または3個の粒子が凝集するものの、DMSO-d₆中において安定に分散できることが判った。また、分散したPMS処理Nd(III)交換TMA-nano-FAUは非常に強い近赤外域発光を示し(図7)、その発光量子収率は有機媒体中における、最高の9.5%であった。

3. 高効率近赤外発光をもたらすゼオライト細孔内のネオジウム錯体のナノ構造²²⁾

発光物性のNd(III)導用量依存性について検討した。発光緩和速度から各導用量時でのゼオライト細孔内におけるNd(III)錯体の構造を予測するとともに、これより得られた知見に基づき、Nd(III)間で起こるエネルギーホッピングの抑制による発光効率の向上を狙った。

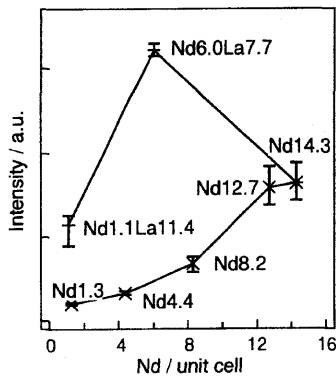


図8 Plot of $4F_{3/2}-4I_{11/2}$ transition intensity versus the number of Nd(III) per unit cell.

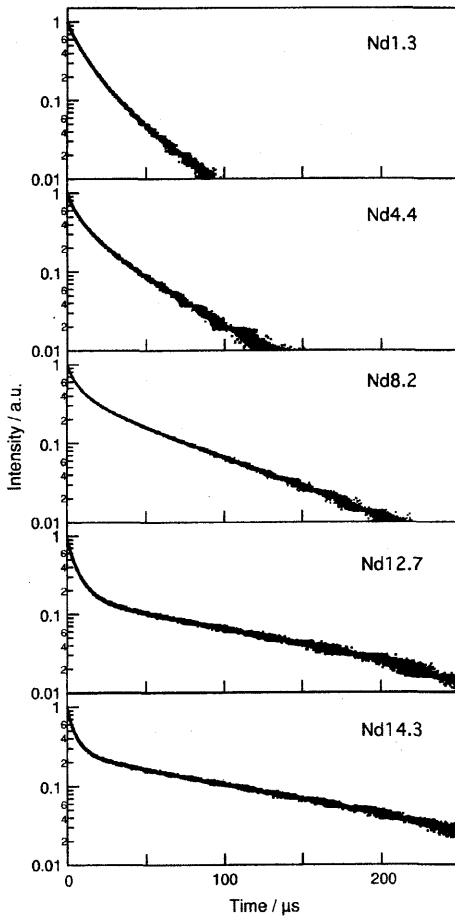


図9 Emission decay curves monitored at 890 nm of the PMS-treated zeolites with different Nd(III)-loading levels upon excitation with the second harmonic of a Nd:YAG laser (532 nm).

表1 Emission Lifetimes of the Nd^{3+} -Exchanged Zeolites Treated with PMS.

	$\tau / \mu s$		$\tau_{avr} / \mu s$
Nd1.3	7 (0.64)	26 (0.36)	14
Nd4.4	6 (0.59)	33 (0.41)	17
Nd8.2	5 (0.71)	35 (0.24)	148 (0.05)
Nd12.7	5 (0.80)	105 (0.20)	25
Nd14.3	4 (0.77)	110 (0.23)	28
Nd1.1La11.4	7 (0.64)	120 (0.36)	48
Nd6.0La7.7	6 (0.73)	145 (0.27)	37

異なる濃度の $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 水溶液を用いて、単位格子あたり 1.3, 4.4, 8.2, 12.7, 14.3 個の Nd(III) を含有する TMA-nano-FAU を調製した。サンプル名を Nd1.3, Nd4.4, Nd8.2, Nd12.7, Nd14.3 とする。また、異なる Nd(III) と La^{3+} 比の 0.1 M $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Nd, La$) 水溶液を用いて、Nd(III) と La^{3+} が完全充填されたサンプル Nd1.1La14.4 と Nd6.0La7.7 を調製した。イオン交換されたゼオライトを PMS 処理した後、光物性を測定した。

3.1 発光特性の Nd(III) 量依存性

図8に示した $4F_{3/2}-4I_{11/2}$ 遷移強度の Nd(III) 導入量依存プロットより、発光強度は Nd(III) 量の増加とともに放物線状に増加すると判った。図9に発光減衰曲線を示す。Nd8.2は3成分exponential関数に、それ以外は2成分exponential関数によくフィットした。表1に示すように、単位格子当たりの Nd(III) 数が8 (スーパーケイジあたり1) を越えると、100 μs を越える寿命をもつ成分が顕れはじめ、その割合は Nd(III) 量増加に伴い大きくなった (表1)。また、平均寿命は濃度が大きいほど長く、発光強度と同様な傾向にあった。これより、Nd(III) 導入量が多い方が、発光効率が高いといえる。発光強度が放物線状に増加するのは、濃度上昇に由来する光吸収度の増加と発光効率の増加の相乗効果のためである。

3.2 細孔内の Nd(III) 錯体の構造と発光特性との相関

TG-DSC 曲線より PMS 含有量を算出したところ、最低 Nd(III) 導入量のサンプル Nd1.27 では、Nd(III) はスーパーケイジ内にて $Nd(PMS)_3$ として存在していると判った。水中で合成された $Nd(PMS)_3$ の配位

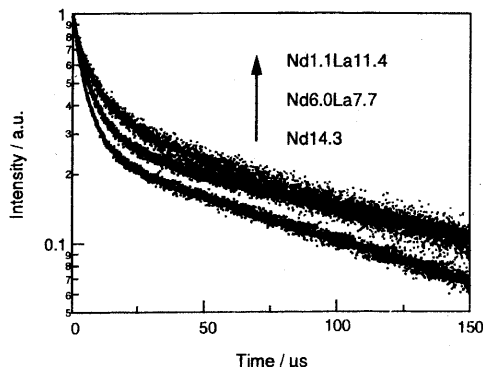


図10 Comparison of the emission decay curves between the La(III)-substituted zeolites and unsubstituted zeolite.

水数は2である。PMS 導入前のゼオライト細孔内には水が豊富に存在するので (50/unit cell), スーパーケイジ内にて生成したNd(PMS)₃も同様に配位子数は2と考えられる。最も短い発光寿命は、消光を引き起こす水分子が原因と考えられる。

一方、全てのスーパーケイジに2個のNd(III)を含有するNd14.3では、その余剰電荷をゼオライト骨格に補償されていると考えられる、2個の[Nd(PMS)]²⁺が存在することが判った(以下、これを[Nd(PMS)]-zeoliteとする)。このゼオライトにおいて、4と100 μsの短い寿命成分と非常に長い成分が観測されたことは、異なる環境の2種の[Nd(PMS)]-zeoliteが存在することを示す。水分子がNd(III)の良い消光剤であることを考慮すると、前者は配位水を持ち、後者は持たないと予想される。

Nd8.2, Nd12.7は必ず2個のNd(III)を含むスーパーケイジをもち、従ってこれらには[Nd(PMS)]-zeoliteが含まれていなければならない。Nd8.2で、100 μsより長い寿命成分が顕れ、導入量増大にともないその成分の割合が増すのは、[Nd(PMS)]-zeoliteが形成され、その濃度が大きくなったためと考えられる。

3.3 エネルギーホッピング抑制による発光効率の向上^{22,23)}

各スーパーケイジに二つのNd(III)が均一に存在したとき、最近接イオン間距離は約8 Åと見積もられる。この距離はNd(III)間で起こる交差緩和過程

を抑制するが、エネルギーホッピングは許容する。Nd(III)が完全に充填されたゼオライトにおいて、発光寿命が長い[Nd(PMS)]-zeoliteと短いものが存在すると明らかにした。エネルギーホッピングは、励起状態緩和の速い(寿命の短い)[Nd(PMS)]-zeoliteより緩和の遅い(寿命の長い)[Nd(PMS)]-zeolite上で優先して起こる。励起エネルギーが、緩和の速い[Nd(PMS)]-zeoliteに到達すると、ホッピングが起こる前に失われる可能性もある。この考察からホッピングを抑制することで緩和過程の遅い[Nd(PMS)]-zeoliteからの発光の確率が増大すると期待される。

ホッピングの抑制は、単純にはNd(III)濃度を小さくすれば良い。しかし、上述のように、本系ではNd(III)濃度が小さい時には水分子の配位したNd(PMS)₃が生成し、Nd(III)の周囲環境は充分には低振動化されない。これを解決するために、Nd(III)とイオン半径が同程度でエネルギーホッピングに参加しない、La³⁺による希釈を行うことにした。図8に示すように、La³⁺で置換されたNd(III)交換ゼオライト(Nd1.1La11.4, Nd6.0La7.7)は、同程度のNd(III)を含む無置換ゼオライトより、強い発光を示した。Nd(III)の吸光度で補正した相対発光強度は、

Nd1.1La11.4 : Nd6.0La7.7 : Nd14.3 = 9.1 : 4.7 : 1 になった。また、図10と表1に示すように、Nd1.1La11.4, Nd6.0La7.7の長寿命成分はNd14.3のそれより長い。これらは、低Nd(III)量時にエネルギーホッピングがより抑制されたために、発光効率が向上したことを示す。さらに、Nd(III)量の減少に伴う長寿命成分の割合の増加は、励起エネルギー吸収直後に起こる、緩和の遅いNd(III)から緩和の速いNd(III)へのエネルギーホッピングの抑制の結果と解釈できる。

3.4 ゼオライト分散液の光物性^{22,23)}

PMS処理されたNd14.3, Nd1.1La11.4, Nd6.0La7.7の有機媒体DMSO中における発光は、一次の指数関数で減衰することが判明した。全てのゼオライトは、同じ18 μsの発光寿命であった。この値は粉体で得られた寿命より短い。これは、有機分子が細孔内へ侵入し、全てのNd(III)に対して等価な環境を与えたうえ、Nd(III)の励起状態を失活していることを示す。この侵入の阻止が、更なる発光

効率向上をもたらすと期待される。

4. ナノゼオライトの光科学への展開

ゼオライトは、可視光領域で透明性、分子サイズのケージ、さらに安定な周期構造を有することから、光科学でのこれからの期待が高い。しかし、そのために解決しなければならない課題は、① 外表面の化学的構造の明確化、② 粒径と粒径分布の精密制御、③ 分子とのハイブリッド化のための化学、があげられる。ゼオライトを専門とされる方々との協力が不可欠な研究分野である。

謝 辞

本稿で紹介した筆者らの研究は、柳田祥三教授(大阪大学)、大久保達也先生(東京大学)、長谷川靖哉先生(大阪大学)と共同で行ったものである。柳田先生には、私たちをナノ材料のハイブリッド化学へと導いて頂きました。長谷川先生には、発光性希土類錯体設計化学を教えてくださいました。大久保先生には、ナノゼオライト合成の手ほどきと、ゼオライトの化学に関する徹底的な議論をして頂きました。ここに感謝の意を表します。これらの研究は科学研究補助費基盤研究(B)(No.12450345)、特定領域研究(2)領域417(No. 15033245)によって一部補助を受けたことを明記する。

文 献

- I. Casades, S. Constantine, D. Cardin, H. Garcia, A. Gilbert, and F. Marquez, *Tetrahedron*, **56**, 6951 (2000); D. Wöhrle and G. Schulz-Ekloff, *Adv. Mater.*, **11**, 875 (1994).
- G. D. Stucky and J. E. Mac Dougall, *Science*, **247**, 669 (1990); E. Ruiz-Hitzky and P. Aranda, *Anales de Quimica Int. Ed.*, **93**, 197(1997); N. Herron, *J. Inc. Phenom. Mol. Chem.*, **21**, 283 (1995).
- S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, and J. Bierlein, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2986 (1988); F. Marlow, J. Caro, L. Werner, J. Kornatowski, and S. Dähne, *J. Phys. Chem.*, **97**, 11286 (1993); J. Caro, G. Finger, J. karnatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, and B. Zibrowius, *Adv. Mater.*, **4**, 273 (1992).
- J. L. Meinershagen and T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 448 (1999); J. L. Meinershagen and T. Bein, *Adv. Mater.*, **13**, 208 (2001).
- O. Krauß, U. Vietze, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg, and M. Abraham, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4628 (1998); G. Ihlein, F. Schüth, O. Krauß, U. Vietze, and L. Laeri, *F. Adv. Mater.*, **10**, 1117 (1998).
- J. C. Scaiano and H. Garcia, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 783 (1999).
- M. Borja and P. K. Dütta, *Nature*, **362**, 43 (1993); M. Sykora and J. R. Kincaid, *Nature*, **387**, 162 (1997); H. Maas and G. Calzaferri, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2284 (2002).
- K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, and M. Haase, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2824 (2000); H. Meyssamy, K. Riwozki, A. Kornowski, S. Naused, and M. Haase, *Adv. Mater.*, **11**, 840 (1999); G. A. Hebbink, J. W. Stouwdam, D. N. Reinhoudt, and F. C. J. M. v. Veggel, *Adv. Mater.*, **14**, 1147 (2002); K. Riwozki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, and M. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 573 (2001); O. Lehmann, H. Meyssamy, K. Kolmpe, H. Schnablegger, and M. Haase, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7449 (2003).
- B. Whittaker, *Nature*, **228**, 157 (1970).
- K. Kuriki, Y. Koike, and Y. Okamoto, *Y. Chem. Rev.*, **102**, 2347 (2002).
- M. H. V. Werts, R. H. Woudenberg, P. G. Emmerink, R. V. Gassel, J. W. Hofstaat, J. W. Verhoeven, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 4542 (2000); S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, F. C. J. M. V. Veggel, D. N. Reinhoudt, L. H. Slooff, A. Polman, J. W. Hofstraat, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1181 (1999); M. H. V. Werts, J. W. Verhoeven, W. Hfstraat, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 433 (2000).
- A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2058 (1966); Y. Haas, G. Stein, and E. Würzberg, *J. Chem. Phys.*, **60**, 258 (1974); U. Gösele, M. Hauser, U. K. A. Klein, and R. Frey, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 519 (1975); U. Gösele, *Chem. Phys. Lett.*, **43**, 61 (1976); Y. Haas and G. Stein, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3677 (1971).
- A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 167 (1967); A. Beeby and S. Faulkner, *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 116 (1997).
- A. I. Burshtein, *Sov. Phys. JETP*, **57**, 1165 (1983).
- T. Förster, *Ann. Phys.*, **2**, 55 (1948).
- D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
- T. Arakawa, M. Takakuwa, G.-y. Adachi, and J. Shiokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1290 (1984); B. L. Benedict and A. B. Ellis, *Tetrahedron*, **43**, 1625 (1987); J. R. Bartlett, R. P. Cooney, and R. A. Kydd, *J. Catal.*, **114**, 58 (1988); M. F. Hazenkamp, A. M. H. v. d. Veen, N. Feiken, and G. Blasse, *J. C. S. Faraday. Trans.*, **88**, 141 (1992); S. B. Hong, J.

- S. Seo, C.-H. Pyun, C.-H. Kim, and Y. S. Uh, *Catal. Lett.*, **30**, 87-97 (1995); S. Lee, H. Hwang, P. Kim, and D. Jang, *Catal. Lett.*, **57**, 221 (1999).
- 18) M. D. Baker, M. M. Olken, and G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5709 (1988); U. Kynast and V. Weiler, *Adv. Mater.*, **6**, 937 (1994); I. L. V. Rosa, O. A. Serra, and E. J. Nassar, *J. Lumin.*, **72**, 532 (1997); M. Alvaro, V. Fornes, S. Garcia, and H. G. J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8744 (1998); C. Borgmann, J. Sauer, T. Jüstel, U. Kynast, and F. Schüth, *Adv. Mater.*, **11**, 45 (1999); W. Chen, R. Samynaiken, and Y. Huang, *J. Appl. Phys.*, **88**, 1424 (2000); J. Rocha, L. D. Carlos, J. P. Rainho, Z. Lin, P. Ferreira, and R. M. Almedia, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1371 (2000); T. Jüstel, D. U. Wiechert, C. Lau, D. Sendor, and U. Kynast, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 105 (2001); J. Dexpert-Ghys, C. Picard, and A. Taurines, *J. Includ. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **39**, 261 (2001).
- 19) S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtechev, and T. Bein, *Science*, **283**, 958 (1999); N. B. Castagnola and P. Dutta, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1696 (1998); M. A. Cambor, A. Mifsud, and J. Perez-Pariente, *Zeolite*, **11**, 792 (1999); M. Tsapatsis, M. Lovallo, T. Okubo, M. E. Davis, and M. Sadakata, *Chem. Mater.*, **7**, 1734 (1995); G. Zhu, S. Qui, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, and O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **10**, 1483 (1998); S. Mintova, N. H. Olson, and T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3201 (1999).
- 20) Y. Wada, T. Okubo, M. Ryo, T. Nakazawa, Y. Hasegawa, and S. Yanagida, *J. Amer. Chem. Soc.*, **122**, 8583 (2000).
- 21) M. Ryo, Y. Wada, T. Okubo, T. Nakazawa, Y. Hasegawa, and S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1748 (2002).
- 22) M. Ryo, Y. Wada, T. Okubo, Y. Hasegawa, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11302 (2003).
- 23) M. Ryo, Y. Wada, T. Okubo, and S. Yanagida, *Research on Chemical Intermediates*, in press.

Nano-sized Zeolites as a Host for Emitting Rare Earth Ions
– Control of Near Infrared Photoluminescence of Nd(III) –

Munenori Ryo and Yuji Wada

Graduate school of Engineering, Osaka University

Researchers working on photofunctional materials have been attracted by zeolites as a host of their molecules and clusters. However, they suffered from serious problems risen as light scattering and heterogeneity of systems in their applications. The authors challenged these problems by employing nano-sized zeolites, which can be dispersed in organic media giving transparent colloidal solutions. Nd(III) is well known as an emitter in Nd-YAG laser, but it never emits in organic media due to vibronic energy transfer from Nd(III) in its excited state to the vibration of O-H or C-H contained in organic substances. We introduced Nd(III) into supercages of nano-sized faujasite type zeolite and treated it with bis-(perfluoromethylsulfonyl)amide having the low vibration frequency for ligating Nd(III). This Nd(III)-exchanged nano-sized zeolite achieved high emission efficiency in the near infrared region and gave transparent colloidal solution in deuterated dimethylsulfoxide, giving the photoluminescence. We discuss strategy for controlling emission of rare earth ions by using zeolites.

Keywords: nanocrystallites, neodymium, near infrared emission, nanohybrid