

phen を光アンテナとした偏光 ff 発光性分子フィルターの構造解析 Structural Analysis of Polarized ff Emitter of Molecular Film with Photo-antenna phen

長谷川美貴^a、石井あゆみ^a、大津英揮^a、Franz Werner^a、石川哲也^a、河西猛^a、
加藤健一^{b,c}、木村滋^b、高田昌樹^{b,c}

Miki HASEGAWA^a, Ayumi ISHII^a, Hideki OHTSU^a, Franz Werner^a, Tetsuya ISHIKAWA^a, Takeshi KASAI^a,
Kenichi KATO^{b,c}, Shigeru KIMURA^b, Masaki TAKATA^{b,c}

青山学院大学^a・JASRI/SPring-8^b・RIKEN^c
Aoyama Gakuin University^a, JASRI/SPring8^b, RIKEN^c

アブストラクト

光学系ナノテクノロジーへのアプローチとして、LB 法を改造した希土類錯体の分子累積膜を構築した。この分子膜の偏光発光スペクトルは、光アンテナとなる有機分子のみだけでなく、Eu(III)からも得られる。このような特異的な光現象を示す新規 LB 膜の構造解析を SPring-8 BL02B2 を用いて行った。その結果、Eu(III)のステアリン酸錯体は、49.8 Åの間隔で石英基板に累積していることがわかった。また、X線光電子スペクトル測定により、光アンテナである phen は LB 膜作製時に錯体の Eu(III)と錯形成する。

Abstract

As an approach for the development of optical nano-technologies, it has been established the methodology of monolayers' deposition of rare earth complexes by the LB modification. This monolayer shows polarized emission not only from the organic photo-antenna, but also from Eu(III). In this project, we have tried to analyze the structure of the novel LB film having unusual optical properties by using SPring-8 beam line (BL02B2). From the experimental results, it is found that monolayers of Eu(III) complex with stearic acid film have been deposited by an order by 49.8 Å. Also, phen molecule forms coordination with Eu(III) of the complex, when the LB film was transferred from the water surface to the smooth quartz plate.

背景・目的 f 電子を有するランタニド類は有機配位子との錯形成により、磁性や光物性などがこれまでの無機酸化物とは異なる多様性を持つものと期待されている。特に、錯体にした場合、溶液の調製が容易になるなど媒体による機能が材料科学から生命科学まで網羅するナノテクノロジーにつながる可能性がある。これまでに、分子設計が困難とされてきたランタニド錯体を、ラングミュアプロジェクト膜 (LB 膜)法と錯形成の性質を利用した新しい手法で基板の上に単分子を累積させ、規則的に空間配置する新しい分子集合体の構築に成功し、ランタニド発光の新規性を見出してきている[1]。メレムを光アンテナに用いた場合、メレムはプラセオジムステアリン酸膜とは直接結合せず、ステアリン酸の鎖間に入り込むことが、XPS や発光スペクトルから示唆された。本課題では、上の方法を用い、光アンテナにフェナントロリン(phen)を用いた Eu(III)-ステアリン酸錯体(Eu(III)-SA)の LB 膜の

構造解析を行い、発光現象との整合性を構造の

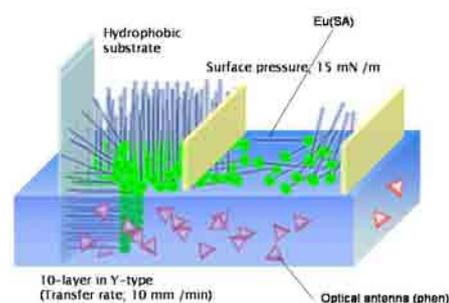


Fig. 1 Preparation of LB film of Eu(III)-SA with phen

視点から議論することを目的としている。

実験 拡張した LB 膜の作製はすでに報告している方法により行った[1]。すなわち、超純水の気液界面に、Eu(III)のステアリン酸錯体を展開し、疎水処理した石英基板に表面圧 150 mN/m の下で 10 層累積させた(Fig. 1)。本研究で用いる分子

膜の規則性は、アルキル鎖が C18 であるため、超低角側のデータが必要となる。また、X 線を照射することによる分子膜の劣化が懸念されるため、高精度のデータを短時間で得るため、放射光を用いた XRD が不可欠である。そこで、SPring-8 のビームライン BL02B2 に薄膜用のプローブを装着し、5 分間露光により XRD 測定を行った。

結果および考察 Eu(III)SALB 膜および SALB 膜の XRD パターンを Fig. 2 に示す。SA のみの場合、帯は複雑であるのに対し、Eu(III)SA の LB 膜の場合には、有機化合物が含まれているにもかかわらず、各ピークは非常にシャープに観測されている。ブラッグの式により、各ピーク位置から Eu(III)が面をなしていると思われる分子膜間距離を算出することを試みた。その結果、EuSALB 膜は非常に高い規則性を持つ膜であり、

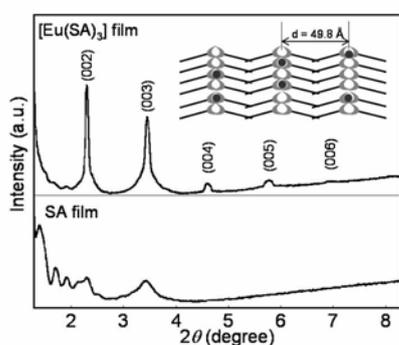


Fig. 2 Synchrotron XRD patterns of LB films.

Eu(III)の成す面は 49.8 Å の間隔でステアリン酸単分子膜間に配列していることがわかった。

Phen を Eu(III)SABL 膜に挿入したところ、この間隔は保たれたままであることがわかった。さらに、XPS 測定等により、phen はユーロピウムと配位結合している可能性も示唆された。これに対し、ユーロピウムを含まない LB 膜中では、phen はステアリン酸のアルキル鎖間に挿入されていることもわかった。これらの構造は、電子吸収および発光スペクトルに反映され、たとえば、phen の電子吸収スペクトルは、SALB 膜中

では偏光を示すのに対し、Eu(III)SALB 膜中では偏光吸収が見られない。また、Eu(III)SALB 膜では、メレムを用いた場合よりも phen を用いた場合に、Eu(III)からの ff 発光が促されていることから、膜内で Eu(III)と直接結合していないメレムよりも、Eu(III)と結合している phen を用いた場合に、光励起エネルギー移動効率が高くなることが証明された。Eu(III)をエネルギードナーとしたときに、光アンテナから Foerster 機構でエネルギーが移動したものと考えると、ドナーとアクセプターの距離に依存した結果が得られたのは妥当なものであるといえる。

Phen を含む Eu(III)SALB 膜の ff 発光は主に磁気双極子遷移に由来する 594 nm 帯と電気双極子遷移に由来する 618 nm 帯が観測される。これらは、[Eu(phen)₂]³⁺の場合、固体でも溶液中でも偏光性は示さない。しかし、Phen を含む Eu(III)SALB 膜の場合には、これらの ff 発光の偏光性に変化が現れることがわかった。すなわち、1 原子からの発光であるにもかかわらず、異なる遷移モーメントを持つ鋭い光を同時に放つことから、光通信における新しいナノテクノロジーなどに応用が期待される。現在、発光量子収率および発光寿命測定を試みており、その発光効率を検討している段階である。また、膜構造に起因するエネルギードナーとアクセプターの配置に関しても、種々の分子を用いた新しい組み合わせを試み、より高効率な偏光性 ff 発光単分子膜の創製をめざす。

謝辞 浜松ホトニクス鈴木健吾博士に発光量子収率の測定にご助力いただいた。

参考文献

- [1] A. Ishii, H. Ohtsu, K. Kato, S. Kimura, M. Takata, M. Hasegawa, et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2007, 6, 804-809; 長谷川美貴、石井あゆみ (特許申請中)
- [2] A. Ishii, H. Ohtsu, K. Kato, S. Kimura, M. Takata, M. Hasegawa, et al., submitted.