

希土類錯体の発光を利用した自己配向型分子性偏光フィルターの開発における構造解析

A Structural Analysis in the Development of Polarized ff Emitting Molecular Film

長谷川美貴^{a,b}, 石井あゆみ^a, 大津英揮^a, Franz Werner^a, 石川徹也^a, 河西猛^a, 藤田未歩^a, 丸山裕加^a, 加藤健一^{c,d,e}, 木村滋^{c,e}, 高田昌樹^{b,c,d,e}
 Miki HASEGAWA^{a,b}, Ayumi ISHII^a, Hideki OHTSU^a, Franz Werner^a, Tetsuya ISHIKAWA^a, Takeshi KASAI^a, Miho FUJITA^a, Yuka MARUYAMA^a, Kenichi KATO^{c,d,e}, Shigeru KIMURA^{b,e}, Masaki TAKATA^{b,c,d,e}

^a青山学院大学, ^b東京大学, ^c高輝度光科学研究センター, ^d理化学研究所, ^eCREST/JST
^aAoyama Gakuin University, ^bThe University of Tokyo, ^cJASRI/SPring-8, ^dRIKEN, ^eCREST/JST

偏光 ff 発光を制御するため、種々の有機単分子フィルター膜をさらに積層した発光性ランタノイド LB 膜を作製し、これらの構造的知見を得るため、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を使い、X 線回折測定を行った。その結果、ユウロピウム-ステアリン酸 (EuSA) 層はいずれの LB 膜も分子膜間距離が 49.8 Å と一定であるのに対し、有機単分子フィルター膜の分子膜間距離は、それぞれ、29 (ODBA; 4-octadecyloxybenzoic acid)、33 (ODNB; 1-octadecyloxy-4-nitrobenzene)、56 (ODBS; 4-octadecyloxybenzenesulfonic acid) Å と大きく異なることが判明した。

We have prepared ff-emitting lanthanide Langmuir-Blodgett (LB)-films laminated further organic filter molecules with the aim of controlling the ff-emission, and X-ray diffraction measurements have been carried out at SPring-8 beam line BL02B2 in order to get structural information about those LB films. From the results, the distances between EuSA layers in all the LB films are the same as 49.8 Å, however, it is found that the distances between ODBA, ODNB, and ODBS layers are drastically different at 29, 33, and 56 Å, respectively.

キーワード：ランタノイド、LB 膜、偏光 ff 発光、分子性フィルター

背景と研究目的：ランタノイド(Ln)は内殻に局在した4f電子を有するため、その錯体は典型元素やd電子系元素の化合物にはみられない磁氣的・分光的性質を示す。特に、Ln錯体の発光特性は、有機配位子の励起エネルギーがLnイオンに移動することによって4f軌道電子に由来するシャープなff発光を促すこと、また長寿命で発光量子効率が高いことから、工学的にも注目されている。

私どもはこれまでに、Lnランタノイド錯体の分子内励起エネルギー移動機構を定量的に解釈する方法論を確立してきており[1]、それを基盤に発光の制御に取り組んできた。最近、ラングミュア-プロジェクト膜(LB膜)法を用い、ランタノイド錯体を基板上に累積させ、規則的に空間配置する新しい分子集合体を用いた新規発光特性を発見した[2]。このLB膜にLnイオンとしてユウロピウム(Eu)、光アンテナとして1,10-フェナントロリン(phen)を用いたところ、ff発光の偏光性を初めて捕らえることができた。また、Euおよびphen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[3]。本研究では、この系をさらに拡張し、偏光ff発光を有機単分子フィルター膜を積層させたランタノイドLB膜を作製し、偏光ff発光性の制御と構造的知見との相関を明らかに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[2,3]。超純水の気液界面に、Euのステアリン酸(SA)錯体とphenを展開し、疎水処理した石英基板に表面圧15 mN/mの下で10層累積させた。さらに、このEu-SALB膜上に有機単分子フィルターとして、

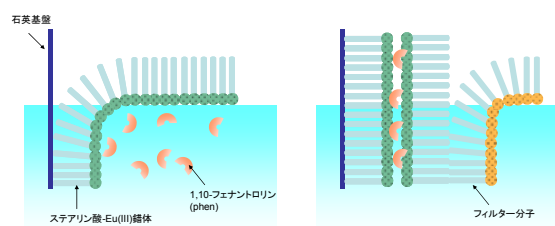


Fig. 1. Preparation of Eu-SA film covered by filter molecule layer.

4-octadecyloxybenzoic acid (ODBA)、1-octadecyloxy-4-nitrobenzene (ODNB)あるいは4-octadecyloxybenzenesulfonic acid (ODBS)のLB膜を5層累積させた(Fig. 1)。これらの膜物質は、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が望ましい。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： EuSA-ODBA、EuSA-ODNB、EuSA-ODBS膜の室温におけるXRDパターンをFig. 2に示す。いずれの膜においても、高い周期性を保った膜であることがわかる。これらの帰属およびBraggの式から、EuSA層および有機単分子フィルター層

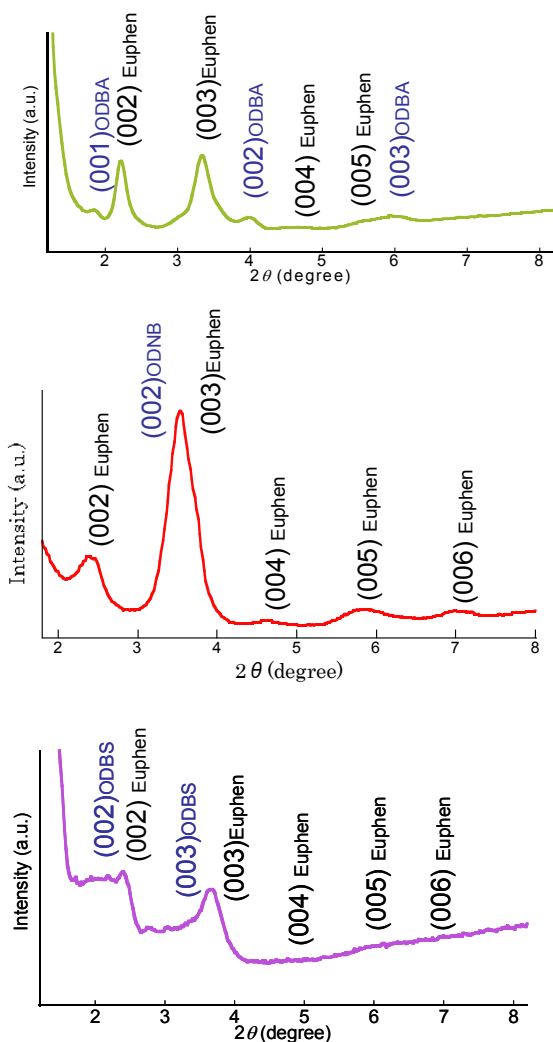


Fig. 2. XRD patterns for EuSA-ODBA (green), EuSA-ODNB (red), and EuSA-ODBS (purple) films.

の分子膜間距離を見積もったところ、EuSA層は49.8 Åとなり、フィルター層の累積に関わらず、一定の値であるのに対し、有機単分子フィルター層は29 (ODBA)、33 (ODNB)および56 (ODBS) Åとなった。この結果は、有機単分子フィルターの置換基、すなわち、COOH、NO₂、SO₃H基による配向性の違いに起因するものと考えらる。

各複合LB膜のEuのff発光を測定した後、発光帯の偏光度の解析を試みた。有機単分子フィルターを積層させていないEuSA膜の場合、phenからの励起エネルギー移動により生じるEuの磁気双極子(⁵D₀→⁷F₁, MDT)および電気双極子遷移(⁵D₀→⁷F₂, EDT)に由来する偏光発光は累積方向に対し、偏光度がMDTで64.0°、EDTで70.1°となることがわかっている[3]。有機単分子フィルター層を累積させることにより、これらのEuのff発光の偏光度は変化し、たとえば、ODBAの場合、MDTが77.7°、EDTが79.5°となった。また、ODNBやODBSを用いるとそれぞれ、59.7, 69.0°、59.0, 69.1°と異なる偏光度を示すことがわかった。この現象は分子集合体としてはこれまでに例がなく、20層以下の分子膜からなる光ナノマテリアルのさきがけとなる成果である。現在、構造と偏光度との相関を考察している段階であり、今後、偏光性の制御や高輝度化にむすびつける。

参考文献

- [1] M. Hasegawa, A. Ishii and S. Kishi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **178** (2006) 220-224.
- [2] A. Ishii, K. Habu, S. Kishi, H. Ohtsu, T. Komatsu, K. Osaka, K. Kato, S. Kimura, M. Takata, M. Hasegawa and Y. Shigesato, *Photochem. Photobiol. Sci.* **6** (2007) 804-809.
- [3] A. Ishii, Y. Shigesato, K. Maeda, S. Kishi, H. Ohtsu, H. Tanida, T. Uruga, K. Osaka, K. Kato, S. Kimura, M. Takata, M. Hasegawa, submitted.