

ナノセンシングを目指した希土類-レニウム複核錯体による効率的な 可視-近赤外変換メカニズムの解明

Study of Mechanism for an Efficient Visible-Near Infrared Energy Conversion by Rare Earth-Rhenium Binuclear Complex for Aiming Nano-Sensing

矢板 毅^a, 塩飽秀啓^a, 小林徹^a, 阿久津和宏^a, 斉藤 祐児^a, 室 隆桂之^b
デービッド K. シュー^c

Tsuyoshi Yaita^a, Hideaki Shiwaku^a, Toru Kobayashi^a, Kazuhiro Akutsu^a, Yuji Saito^a
Takayuki Muro^b, David K. Shuh^c

^a日本原子力研究開発機構, ^b高輝度光科学研究センター, ローレンスバークレー国立研究所^c
^aJAEA, ^bJASRI, ^cLBNL

様々な物質の特定部位を検出するためのナノセンシング試薬の分子設計を目的として、ピリジンアームドサイクレン-ネオジム錯体を合成し、軟 X 線発光・吸収分光分析による電子状態の解明を試みた。得られた電子状態は、ネオジム酸化物とは明らかに異なるものであった。今後、軌道間の混成状態などを明らかにするとともに、レニウムとの2核錯体など他の錯体などの研究に発展させる予定である。

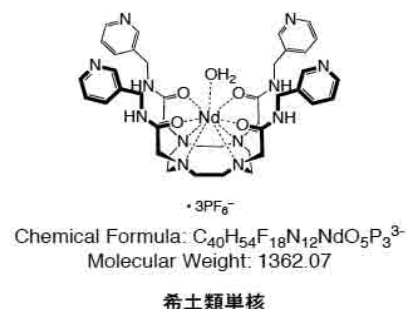
Nd-Pyridine-armed cyclene complex was synthesized and the electronic structure tried to be determined by x-ray absorption and emission spectroscopies for the purpose of molecular design of nano-sensing reagent that can detect a special part of various kinds of functional materials. The electronic structure of this compound was clearly different from that of oxides. From now, we intend to clarify the hybridization among orbitals and also will expand to binuclear complexes with the same studies in future works.

Key words: nano-sensing reagent, XAS, XES, 放射光, lanthanide

背景と目的：希土類発光は一般的な有機蛍光色素に比べて高感度検出が可能なため、生体基質の光ラベル化や機能性有機材料のナノ領域における特定機能部位センシングなど、様々な分野での応用が検討されている。効率的な近赤外発光を得るには、効果的な有機配位子の設計が必要であり、錯体の電子状態を詳細に検討することが必要である。本研究では、特に軟X線発光、吸収分光による配位子側の部分状態密度関数の測定や中心金属元素に関する発光特性などから電子状態、特に有機配位子との電荷移動および軌道間の混成状態などを理解することを主な目的とした。

試料および実験：試料は、ピリジンアームドサイクレンを配位子（化学式： $C_4O_4H_{12}N_{12}$ 、分子量：764.92）とした、希土類発光体Nd単核錯体（下図、化学式： $C_{40}H_{54}F_{18}N_{12}NdO_5P_3$ 、分子量：1362.07）である。実験は、SPring-8 BL27SU軟X線光化学実験ステーションにおいて行った。

発光分光器は不等刻線間隔回折格子を用い、検出器としてCCD検出器を用いた。



結果と考察：得られた結果の一部として、Fig.1にNdサイクレン錯体に対する3d-4f吸収端近傍エネルギー領域におけるX線照射に伴う、発光スペクトルを示す。図中A-Eは、Cowan'sコード¹⁾によって計算されたNd酸化

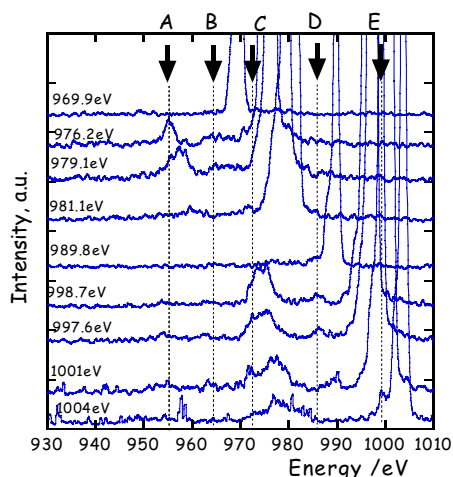


Fig.1 Soft x-ray emission spectra of Nd complex excited in the region of the 3d-4f threshold. The excitation energy for the spectra is given above each spectra.

物の原子遷移率に基づくスペクトル位置を示し、すべてのピークは、3dホールを充填することに由来するものであり、それぞれ A: $3d^9 5p^6 4f^4 L[{}^6K \text{ or } 3d_{5/2}] \rightarrow 3d^{10} 5p^5 4f^4 L[{}^6I]$, B&D: $3d^9 5p^6 4f^3 [{}^3G] \rightarrow 3d^{10} 5p^5 4f^3 [{}^3F]$, C&E: $3d^9 5p^5 4f^4 L[C: {}^4K_{11/2} \ 3d_{5/2}, E: {}^4H_{7/2} \text{ or } 3d_{3/2}] \rightarrow 3d^{10} 5p^6 4f^3 L[{}^4I_{9/2}]$ と帰属される。[]中の項記号は、最も強い遷移に対応し、Lは、配位子のホールを表す。Ndサイクレン錯体のスペクトルでは、Nd酸化物のエネルギー位置とほぼ一致するものが認められるものの、その強度比は大きく酸化物とは異なるとともに、ラマン散乱に由来するスペクトルの大きな寄与が認められる。3dの吸収端を越えた領域においては、配位子の荷電子帯の2p軌道からの電荷移動により4f軌道にシェークアップされ、結果として3d軌道を充填する遷移が起こること(スペクトルA,C,E)が知られているが、今回の化合物においても非弾性散乱のオーバーラ

ップの影響などから観測されにくいものの、B,Dに比べ大きな相互作用として確認できる。Fig.2に、弾性散乱に由来するピークのエネルギー位置より規格化したスペクトル

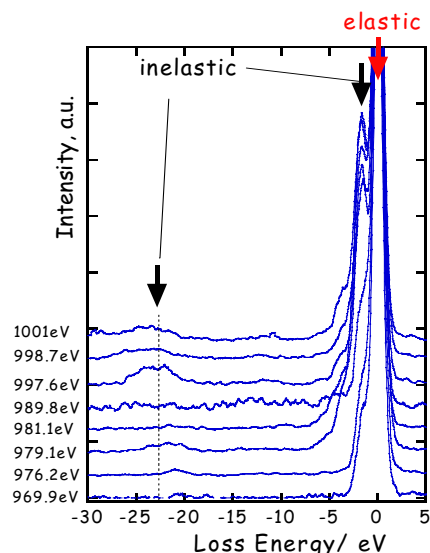


Fig.2 Energy-loss spectra of Nd complex for excitation at 3d-4f threshold. The excitation energy for the spectra is given besides each spectra.

を示す。これより、約-2eVおよび約-22eVに非弾性散乱に由来するピークが確認できる。約-2eVの大きなピークは、内殻の $4f-4f^*$ 遷移に由来するものであり、その中間状態として $3d^9 4f^4$ を経由するものであると考えられる。一方、約-22eV付近に存在するピークは、5p電子が、4f軌道に遷移するもので($5p^6 4f^3 \rightarrow 5p^5 4f^4$)、4f軌道のホールが存在するときに大きな寄与として現れる。²⁾ 以上のようにNdサイクレン錯体の電子状態は、おおむね他のランタノイド化合物の発光挙動によって説明できるが、非弾性散乱の強度およびその蛍光発光強度比など大きく違う事などが明らかとなり、配位子からの電荷移動など詳細に検討する予定である。

参考文献：1) R.D.Cowan, The Theory of Atomic Structure and Spectra (UC Press, Berkeley, 1981).
2) A.Moewes, S.Stadler, R. Winarski, D.L.Ederer, M.M.Grush, and T.A. Calcott, Phys. Rev. **B58**, R15951(1998).