

発光性ランタノイド-セツケン錯体単分子膜の ナノデポジション過程における in-situ 構造解析

In-situ Structural Analysis of Emissive Ln(III) Complexes Monolayer on the Nano-deposition Process from the Water Surface to the Substrate

長谷川美貴^{a,b}, 大津英揮^a, 吉村優^a, 杉岡幸徳^a, 國崎俊介^a, 谷田肇^c, 宇留賀朋哉^c
Miki HASEGAWA^{a,b}, Hideki OHTSU^a, Yu YOSHIMURA^a, Yukinori SUGIOKA^a, Shunsuke KUNISAKI^a,
Hajime TANIDA^c, Tomoya URUGA^c

^a青山学院大学, ^b分子科学研究所, ^c高輝度光科学研究センター
^aAoyama Gakuin University, ^bInstitute for Molecular Science, ^cJASRI/SPring-8

水面に形成されるユーロピウム錯体[Eu(SA)₃]の単分子膜(L膜)がどのような構造変化を経て、石英基板上に累積し、LB膜としてどのような配位様式をとるのかという構造的知見を得るため、大型放射光施設 SPring-8 の BL39XU および BL01B1 を使い、XAFS 測定を行った。その結果、LB膜における 1,10-フェナントロリンの有無による Eu 周辺の局所構造や電子状態の変化は小さく、それに対し LB膜作成時における表面圧依存性があることが確認できた。

We have carried out XAFS measurements at SPring-8 beam line BL39XU and BL01B1 in order to shed light on structural information about the ff-emitting lanthanide Langmuir-Blodgett (LB)-films and how the L-films go through structural change in building up the LB-films. From the results, it has been found that coordination environments of Eu are almost the same regardless of the presence of 1,10-phenanthroline and are dependent on surface pressure in the preparation of the LB-films.

キーワード：ランタノイド、LB膜、ff発光

背景と研究目的： ユーロピウム (Eu) などのランタノイドイオンの発光は、非常にシャープで、比較的寿命が長いなどの理由により、レーザーや光通信素子などの光学材料に広く応用されている。このようなランタノイド特有の発光は、閉殻の 5s、5p 軌道に遮蔽されている 4f 軌道の電子遷移に由来するものである。そのため、ランタノイドの ff 発光は、外部の影響を受けにくく、波長位置などはほとんど変化しない。しかしながら、この ff 発光を制御でき得る一つの手段として、有機化合物との錯形成化が挙げられる。ランタノイド錯体は、無機化合物と異なり、光アンテナ分子である吸光係数の高い有機配位子からのエネルギー移動により非常に効率よく ff 発光を得ることができ、また、配位子の構造を制御することで、その光物性を操作することも可能である。

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]、これらの知見を基盤にし、発光特性の制御に取り組んできた。さらに近年では、ラングミュア-ブロッジェット膜 (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構築し、新奇な発光特性を創出することに成功している[2]。このLB膜法は、純水表面の気液界面でセツケン分子を整然と配列させる方法であり、有機分子を常温常圧下で比較的容易に薄膜として固体基板上に累積できる方法である。このような膜化は、エネルギー効率のよい液晶ディスプレイの基板やATM画面などの覗き見防止の偏光機能をもたせたディスプレイ開発に応用が期待されている。これまでに、ランタノイドイオンとしてEu、光アンテナとして1,10-フェナントロリン (phen) を用いたLB膜を作成し、種々の検討を行ったところ、ff発光に偏光性が確認された。また、SPring-8のビームラインBL02B2におけるこれまでのマシンタイムを利用し、Euおよびphenは49.8 Åの間隔で配列していることが明らかとなっている。しかしながら、膜内でのランタノイドイオン周辺の配位構造や、水面に形成される単分子膜 (L膜) がどのような構造変化を経て石英基板上にLB膜として累積するのかという事は明らかになっていなかった。そこで、本課題では、XAFS法を用い、LB膜法に

よる単分子累積膜の金属イオン周辺における局所構造やL膜の累積過程に伴う構造的知見を得ることを目的とし、BL39XUおよびBL01B1にて、Euを含むLB膜、参照化合物となる長鎖脂肪酸Eu錯体、さらには、Euを含むL膜状態におけるXAFS測定を行った。

実験： LB膜の作製はすでに報告している方法により行い[2]、超純水の気液界面に、Euのステアリン酸錯体 ($[\text{Eu}(\text{SA})_3]$) とphenを展開し、疎水処理した石英基板に10層累積させた (Fig. 1)。このLB膜試料は、膜厚がおよそ

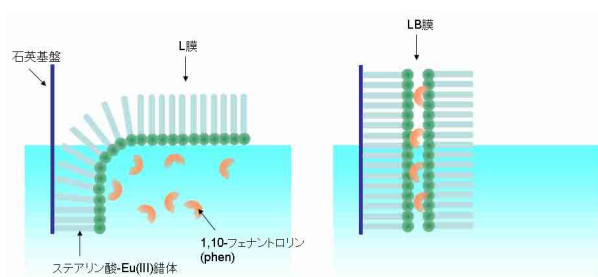


Fig. 1. Preparation of EuSA3 film containing phen.

500 nmで、Eu濃度が10 %と希薄であるため、斜入射配置で19素子SSDを用いた蛍光XAFS法により計測を行った。また、水面に形成されるL膜のXAFS測定に関しては、谷田らが開発した全反射XAFS測定システム[3,4]を用い、測定を行った。

結果、および、考察： $\text{Eu}(\text{SA})_3$ の粉末や溶液状態、および、LB膜やL膜におけるEXAFS測定 ($\text{Eu } L_3$ 端) による結果を Fig. 2 に示す。その結果、膜内におけるEu周辺のphenの有無による局所構造や電子状態の変化は小さいことが明らかとなり、これは、LB膜内にお

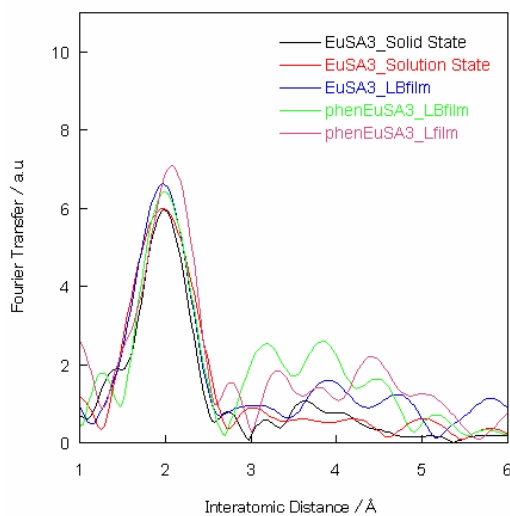


Fig. 2. Fourier transforms of the EXAFS spectra.

いて、光アンテナである phen が、Eu の第一配位圏内から離れているものと考えられる。また、参照化合物である $[\text{Eu}(\text{SA})_3]$ とスペクトルが非常に類似しているため、ステアリン酸が配位した場合と近い構造や電子状態を有している可能性を示唆することもできた。さらに、種々の表面圧下で作成した LB 膜を石英基板に 10 層累積させたところ、表面圧により

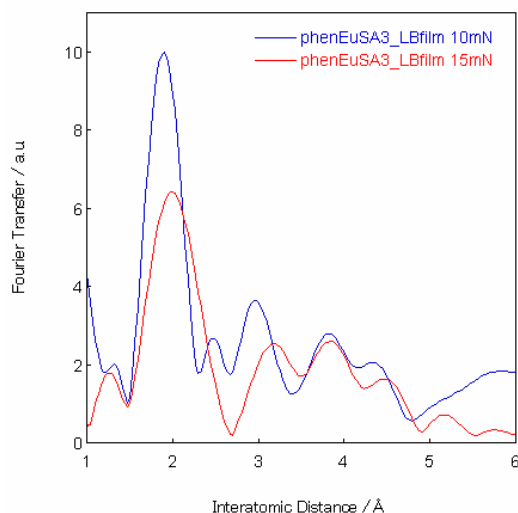


Fig. 3. Surface pressure dependence of EXAFS spectra in the LB films.

配位様式が異なる可能性が示唆される結果が得られた (Fig. 3)。すなわち、最適表面圧である 15mN/m で作成した LB 膜の Eu の配位環境は、phen を用いていない場合および粉末の場合と大きな変化が見られないのに対し、表面圧 10mN/m で作成した LB 膜では、ピーク位置を定性的に議論することができる程度の相違があった。現在のところ、再現性も含め、最終的な結論を導くべく検討を行っている段階である。今後、電子吸収スペクトルや発光スペクトルの偏光性と構造に関わる相関を見出し新規発光性材料創製のための分子設計の指針としていく。

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] H. Tanida, H. Nagatani and I. Watanabe, J. Chem. Phys. **118** (2003) 10369-10371.
- [4] H. Nagatani, H. Tanida, T. Ozeki and I. Watanabe, Langmuir. **22** (2006) 209-212.