

低濃度希土類錯体 LB 膜のヘテロ(Tb-Eu)累積による
偏光発光増感と構造相関

**Structural analyses and the induced-polarized emission of the Eu-Tb
complexes' thin-film under the lower-concentration**

長谷川美貴^{a,b,c}, 吉村 優^a, 國崎俊介^a, 鈴木優子^a, 出納一輝^a, 大津英揮^a,
高橋勇雄^a, 金廷恩^d, 加藤健一^e, 高田昌樹^e

Miki Hasegawa^{a,b,c}, Yu Yoshimura^a, Shunsuke Kunisaki^a, Kazuki Deno^a, Hideki Ohtsu^a, Isao
Takahashi^a, Jungeun Kim^d, Kenichi Kato^e, Masaki Takata^e

^a 青山学院大学, ^b 分子科学研究所, ^c 東京大学先端科学技術研究センター,
^d JASRI/SPring-8, ^e RIKEN/SPring-8
^a Aoyama Gakuin University, ^b Institute for Molecular Science,
^c Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo,
^d JASRI/SPring-8, ^e RIKEN/SPring-8

LB 膜中に Tb(III)と Eu(III)を共存させ、偏光発光を観測した。SPring-8 のビームライン BL02B2 に薄膜用アタッチメントを取り付けてこの膜の XRD 測定を行ったところ、膜の累積方向に 2 種のスタッキングがあることが分かった。一方は、Eu(III)層間に由来し 40.69 Å (ca. 4.1 nm)であり、もう一方は Tb(III)層間に由来し 46.27 Å (ca. 4.6 nm)であると見積もられた。

In the ultra-thin film (LB film), co-existing two lanthanide ions, Tb(III) and Eu(III), show the polarized ff-emission in the visible wavelength region by induced intramolecular energy transfer from the photo-exciting organic ligand, phen. From the measurement of XRD with the attachment for the ultra-thin films at SPring-8 BL02B2, the molecular arrangement was clarified, eg., A mixed-lanthanide LB film shows two sorts of ordering along the deposition direction. One of them is from the atomic distance between two neighbor Eu(III) layers as 40.69 Å (ca. 4.1 nm) each other, and another from between two neighbor Tb(III) layers as 46.27 Å (ca. 4.6 nm).

キーワード：偏光発光膜、希土類錯体、超薄膜 XRD

背景と研究目的： 本研究は、Tb(SA) (SA: ステアリン酸)および Eu(SA)を混合した溶媒を気/水界面に展開して作成した混合型 LB 膜の構造解析である。この構造と、発光増感との相関を議論し系統づけた分子設計に導くことを最終的な目標としている。

この背景には、環境と効率を配慮した新しい概念によるナノテクノロジーによる材料開発が求められているためである。特に、電子デバイスを用いた分野では、現象に基づく材料が用いられる傾向が強い。その一つの理由に、デバイスを組織する個々の物質には無機化合物が大半を占めていることにある。本研究は無機化合物とも吸着性があり、さらに高度な機能を拡張しやすい錯体分子を用いた薄膜を主題としており、この LB 膜の電子デバイスへの応用は新しい複合型ナノ材料として

新しい提案ができる。本課題のさきがけとなる研究では、私どもが独自に開発した LB 膜法により偏光発光を伴うことが分かっている。今回はさらに、「膜化」と「錯体」と「金属間 (Tb-Eu 間)エネルギー移動」をナノオーダーで制御した発光増感型薄膜を提案し、より低濃度の希土類錯体であっても偏光発光のパフォーマンスを十分に発揮させる。なお、Tb-Eu の組み合わせでは Tb がエネルギードナー、Eu がアクセプタとなることが既報により知られているが、これを薄膜化した偏光発光の増強に用いた例はない。

発光の由来は超薄膜の構造に依存しているものと推測される。そこで、本研究では偏光発光を示すヘテロなランタニドを共存させたステアリン酸との希土類錯体の発光性 LB 膜の構造解析を試みた。なお、ff 発光を促進さ

せる光アンテナには、フェナントロリン(phen)を用いた。

実験：希土類錯体 LB 膜は既報により作製した[1]。また、光アンテナには Tb(III)へのエネルギー移動効率が phen よりも高い、ジメチルフェナントロリン(dmphen)を用いた。

この薄膜の XRD 測定は、SPring-8 のビームライン BL02B2 に薄膜専用アタッチメントを取り付けて行った。用いた X 線の波長は 1.00126 Å である。

結果、および、考察： Fig.1 に種々の条件で作成したランタニド錯体の LB 膜の XRD パターンを示す。

比較のため、Tb 錯体のみあるいは Eu 錯体のみの LB 膜についても作製し、測定を行った。Tb-dmphen 膜は、 2θ が 2.48, 2.86, 3.50 および 4.28° の位置に回折ピークを示す。これらは、それぞれ(002), (002)', (003)および(003)'面に帰属される。Bragg の条件式($2d\sin\theta=n\lambda$)よりその面間隔を算出すると、 $d_1=46.26$ Å、 $d_2=40.12$ Å と見積ることができた。なお、Tb-dmphen 膜は、1 種類の層で構成されていると考えられるが、2 種類の層が入り組んでいることが推測されるパターンである。

Eu-dmphen 膜は、 2θ が 2.36, 3.50, 4.92 および 5.96° の位置に回折ピークを示す。これらはそれぞれ(002), (003), (004)および(005)面に帰属されることから、この膜は周期性を伴って累積していることがわかる。Bragg の条件式より面間距離を算出すると、 $d=48.62$ Å となることがわかった。SA 分子の長さ(ca.25 Å)を考慮すると、Eu-dmphen 膜は SA が二分子膜を形成して積層した Y 膜であるといえる。

Tb-dmphen 膜の上に Eu 膜を累積させ、Eu(III)と Tb(III)が層間で隔てられている系(EuSA on Tb-dmphen 膜)についても同様の実験を試みた。この膜は、 2θ が 2.34, 2.82, 3.72 および 4.30° の位置に回折ピークを示す。dmphen が配位していることより、Tb(III)の面間距離は Eu(III)に比べると、長いと考えられる。よって、Tb(III)のピークは Eu(III)よりも、低角側にみられることから、(002)Tb、(002)Eu、(003)Tb および(003)Eu 面と帰属した。本膜は周期性を見出すことができた。面間隔は、Tb-Tb の面間が 46.27 Å であり、Eu-Eu の場合

は 40.69 Å と見積もられる。

Tb/Eu-dmphen 膜は、 2θ が 2.34, 2.82, 3.46, 4.28, 4.92, 5.18, 5.84 および 7.06° の位置に回折ピークを示す。(002), (002)', (003), (003)', (004), (004)', (005)および(005)'面に帰属される。Tb/Eu-dmphen 膜は 1 種類の層で構成されていると考えられるが、2 種類の膜が存在することになり、明瞭な周期性を見出すことができなかった。 $d_1=49.03$ Å、 $d_2=40.69$ Å と見積られた。

なお、発光スペクトルを測定したところ、EuSA on Tb-dmphen 膜と Tb/Eu-dmphen 膜では、後者の方が Tb(III)の ff 発光強度に対する Eu(III)の帯が強く現れる[2]。このことは、Tb(III)と Eu(III)が LB 膜の同一面内に存在する場合に互いに相互作用し、Tb(III)から Eu(III)へのエネルギー移動が生じる可能性を示唆している。

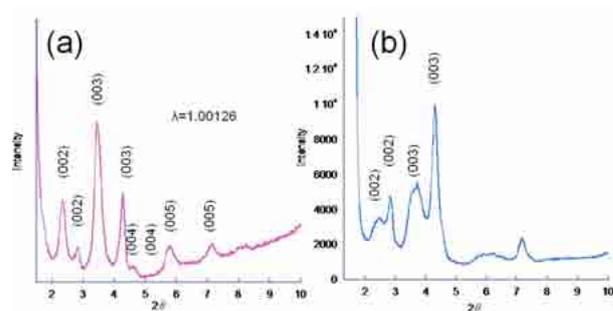


Fig. 1. XRD pattern of the LB film of Eu-Tb-dmphen complex (10 layers).(a) Eu/Tb dmphen LB film, and (b) Eu LB film on Tb dmphen LB film.

今後の課題： 本実験では、Eu(III)と Tb(III)の混合比の違いによりで、偏光発光帯の強度や角度に変化をもたらす可能性を見出したので、今後は強度は角度の調整の基盤となる系統づけたスペクトル測定を行い本実験で得られたナノ構造との詳細な相関を明らかにする。

参考文献

- 1) A. Ishii, M. Hasegawa, et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **6**, 804 (2007).
- 2) M. Hasegawa, et al., *Mona. Chem.*, **140**, 751-763 (2009).