

ナノセンシングを目指した希土類錯体による効果的発光メカニズムの解明 Elucidation of an effective luminescence mechanism by rare earth element complexes for nano-sensing

矢板 毅, 鈴木伸一, 小林徹, 池田篤史, 塩飽秀啓, 岡本芳浩

Tsuyoshi Yaita, Shinichi Suzuki, Toru Kobayashi, Atsushi Ikeda, Hideaki Shiwaku, Yoshihiro Okamoto
斉藤祐児
and Yuji Saito

日本原子力研究開発機構
JAEA

多点型窒素系ドナー配位子と Nd, Re との錯体の化学結合特性の解明の観点から、N-K 吸収端における X 線吸収・発光スペクトルの測定および窒素 2p の部分状態密度関数の測定を SPring-8 BL27SU において行った。フリーおよび錯体の部分状態密度関数との間のわずかな違いは、配位子と金属間の相互作用の存在を示唆している。

The X-ray absorption and emission spectra of the multiple-dentate nitrogen donor ligand complexes with Nd and Re were measured and the partial density of states for N 2p of these ligands were determined using BL27SU of SPring-8. A slight difference in the partial density of state of N 2p between free and the complex suggested that there are significant interactions between orbitals in the chemical bond of the complex.

キーワード：ピリジンアームドサイクレン、ランタノイド、発光体、X 線発光分光、X 線吸収分光

背景と研究目的： 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のため、DNA など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。効率的な発光を得るには、有効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遷移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ている。

2007B における課題では、Nd-ピリジンアームドサイクレン錯体による効率的な発光特性を解明するため主に中心金属のネオジムに焦点を当てた研究を実施した。Nd サイクレン錯体の $M_{4,5}$ 殻を用いる共鳴発光スペクトルからは、その励起状態から緩和過程は Nd 酸化物のエネルギー位置を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た。これは、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

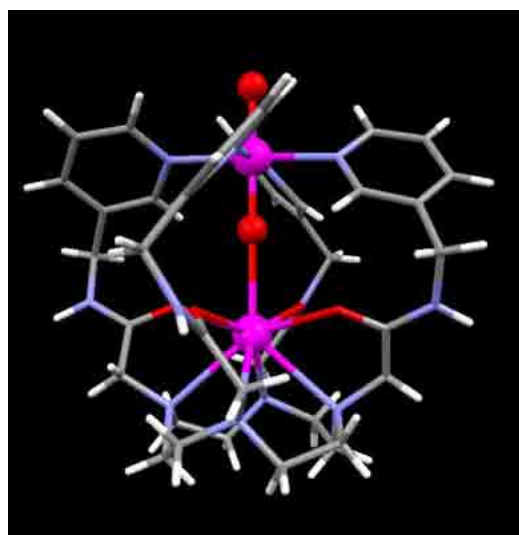


Fig.1 ピリジンアームドサイクレンの構造
*中心のピンクが Re(上)および Nd(下)を表す。赤：酸素（ボールおよびスティック）、水色：窒素、灰色：炭素、白：水素

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によるプロセスであることが推定され、この現象が配位子 Nd との相互作用を理解するためのプローブとして大変有効であることが示された。

以上の背景に基づき本研究では、これまでの研究に引き続き、配位子のドナーサイト側の窒素および酸素に着目し、配位子の電子状態の解明を試みるため、窒素 K 吸収端における X 線吸収および発光分光分析を実施した。

実験： 試料は、多点型窒素ドナー系配位子と Nd, Re との錯体であり Fig. 1 に示したとおりである。X線吸収および発光スペクトルの測定は、SPring-8 BL27SUにおいて取得した。X線線吸収スペクトルの測定は、バルクセンシティブな蛍光法で行った。発光スペクトルは、Fig.2に示したように、吸収スペクトルの矢印の部分に相当するエネルギー位置を照射することにより測定した。

結果および考察： Fig. 2にNd, Re錯体の窒素K吸収端の吸収・発光スペクトルを示した。発光スペクトルのX線の照射位置は、吸収スペクトルに示した矢印のエネルギーである。吸収端近傍（第一ピーク位置）における発光スペクトルは、共鳴現象による強度上昇が認められた。その後、共鳴現象は徐々に減少し、徐々に同じ形状のスペクトルに収束している。照射エネルギー425eVにおいては、非共鳴のスペクトルが観察された。この非共鳴のスペクトルは、占有軌道から内殻のホールを埋める時に発光されるスペクトルであり、窒素の2p軌道の部分状態密度関数を表している。Fig. 2はNd,Re錯体によるスペクトルであるが、照射エネルギー425eVの比較においてフリーの配位子（図には示していない）との錯体との比較において、この $\sigma^* \rightarrow 1s$ による400eVのシャープなピークの減少、395eVの僅かな増加が観察された。これは配位子と金属

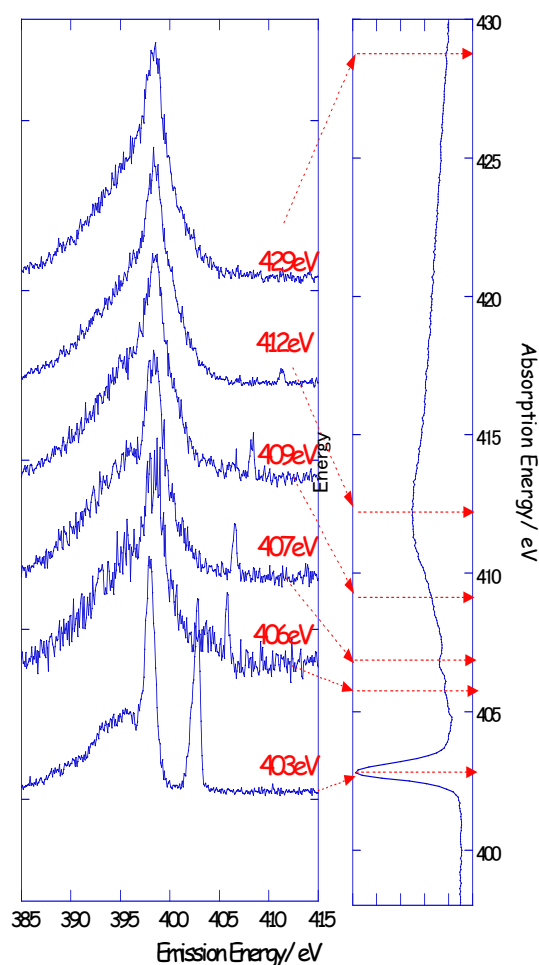


Fig.2 Nd,Re-ピリジンアームドサイクレン錯体の X 線吸収（右）および発光（左）スペクトル
*吸収スペクトルに記された矢印は発光スペクトルを測定際の照射エネルギーである。； 相対強度は任意。

間の相互作用を示すものであり、わずかな共有結合的相互作用を示したものである。この結果は、昨年度の金属側の $M_{4,5}$ 殻の共鳴発光スペクトルにおいて観察された配位子から金属側への電荷移動に由来するピークの出現と調和的な結果であると考えられる。

今後の課題： 今回の実験では予定のすべてのスペクトルを取得するには至っていない。調整時間などを考慮しつつ、今後の実験においてデータを取得していきたい。