

Energy Transfer Mechanism in Lanthanide Complexes Studied by Time-Resolved Spectroscopy

宮崎, 栞

<https://hdl.handle.net/2324/7157292>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 宮崎 栞

論文名 : Energy Transfer Mechanism in Lanthanide Complexes Studied by Time-Resolved Spectroscopy

(時間分解分光を用いたランタニド錯体のエネルギー移動機構の研究)

区 分 : 甲

論文内容の要旨

三価ランタニド錯体は、金属の種類に依存した高色純度発光を示すことから、有機 EL 素子などの発光材料としての応用が期待されている。これまで、高効率発光を達成するために、吸光係数の大きな有機配位子を配位させ、配位子からのエネルギー移動を利用した錯体が開発されてきた。配位子のエネルギー準位をもとにした配位子設計による発光効率化が進む一方、さらなる高発光効率を目指すには、その複雑なエネルギー移動機構を詳細に解明し、それに基づいた設計指針を確立する必要がある。そこで本研究では、三価ユウロピウム(Eu(III))錯体において、時間分解発光分光 (TR-PL) および過渡吸収分光 (TAS) を用いてエネルギー移動機構の解明に取り組んだ。初めに、配位子励起後 Eu(III)の発光に至るまでのエネルギー移動経路とその時定数を明らかにすることで、高発光効率のために選択すべき配位子を示した。さらに、実際の応用環境に近いホスト-ゲスト薄膜において、ホスト分子励起後のホスト分子内、ホスト分子間、ホスト-ゲスト分子間にわたる全エネルギー移動機構を明らかにし、高効率発光を実現するためのホスト分子の選択指針を提案した。

【Chapter3】ホスフィンオキシド架橋 Eu(III)錯体におけるアンテナ配位子からランタニドイオンへの二重エネルギー移動経路

Eu(III)錯体配位子は、アンテナ配位子からのエネルギー移動効率化に加えβ-ジケトン配位子設計による振動失活抑制を基準に開発が進められてきた。ここでは、β-ジケトン (hfa) 配位子をもち、アンテナとしてトリフェニレン (TPH) をもつ Eu(III)錯体に着目した。この錯体は、TPH をホスフィンオキシド架橋することで振動失活を抑制している。さらに、架橋により TPH-Eu(III)間距離があるにも関わらず、効率的なエネルギー移動を示す。このエネルギー移動の詳細を明らかにするため、TPH 励起後から Eu(III)発光に至るまでの発光過程を TR-PL により逐次観測した。その結果、配位子からのエネルギー移動経路が二通り存在することが明らかとなった。速度方程式を用いたシミュレーション解析を行い (図 1)、TPH からエネルギー移動は架橋により遅くなることが明らかとなった。しかし、そのエネルギー移動効率は高く、失活抑制のためのホスフィンオキシド架橋はエネルギー移動効率に影響を与えず、錯体の高効率化に効果的であることが明らかとなった。

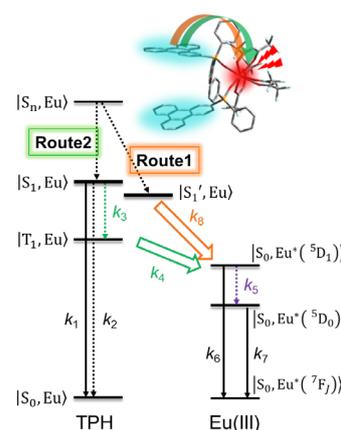


図 1. 速度方程式に用いたエネルギー移動モデル。

【Chapter4】β-ジケトン配位子を持つ三価 Eu(III)錯体における新規エネルギー移動経路の解明

Chapter3 において、明らかになった二通りのエネルギー移動の起源を明らかにするため、hfa をアンテナとしてもつ Eu(III)錯体のエネルギー移動ダイナミクスを調べた。TR-PL、TAS を用いて配位子励起後の過程を追跡したところ、配位子での速い項間交差の後、配位子 T₁ 準位から Eu(III)の⁵D₂ 準位への非常に速いエネルギー移動が観測された。これにより、Chapter3 で観測された二通りのエネルギー移動のうち、速いエネルギー移動過程は hfa に起因することが明らかとなった (図 2)。Eu(III)の⁵D₂ 準位へのエネルギー移動はこれまでに観測例はなく、配位子の種類によって Eu(III)のエネルギー受容準位が異なることを見出した。さらに、TPH と hfa が同様の T₁ エネルギー準位を持つにもかかわらず、異なる発光準位へエネルギー移動することが分かり、準位間のエネルギー制御のみでは配位子からのエネルギー移動を制御できないということが示された。

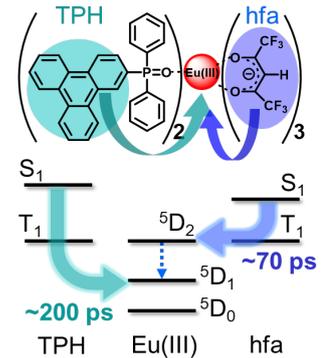


図 2. トリフェニレン配位子とβ-ジケトン配位子からの二通りのエネルギー移動経路の概要図。

【Chapter5】三重項増感を用いたホスト-ゲスト薄膜中の Eu(III)錯体の高効率光捕集

EL 素子などの実用的な発光材料開発のためには薄膜中での高効率・強発光の実現が重要である。高効率・強発光実現のためには、高い吸光係数を有し、Eu(III)へ効率的なエネルギー移動が生じる配位子の設計が必要である。しかし、希土類錯体における適切な配位子合成の難しさ、エネルギー移動機構の複雑さが課題であった。ここでは、Chapter4 において発光機構が明らかとなった Eu(III)錯体を様々なホスト分子中にドーピングしたホスト-ゲスト薄膜を作製し、評価した。ホスト分子としてトリアジン誘導体を用いた場合において、高い発光量子収率と Eu(III)錯体単体の約 400 倍の強発光を達成した

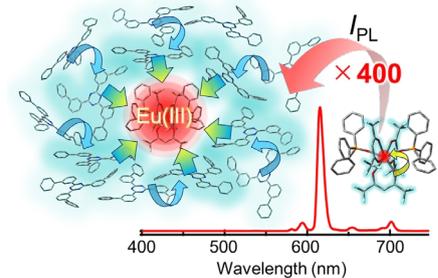


図 3. ホスト-ゲスト増感による強発光化原理の概念図。

(図 3)。TR-PL、TAS により、ホスト分子励起後から Eu(III)発光に至るまでの過程を解明し、全てのエネルギー移動過程がほぼ 100%の効率で生じていることを明らかにした。この結果から、Eu(III)錯体を効率的に光らせるためのホスト分子として、(1) 高効率な項間交差、(2) T₁ 準位が Eu(III)錯体配位子の T₁ 準位と非常に近いこと、が重要であることが示された。

本研究では、TR-PL、TAS を用いて Eu(III)錯体におけるエネルギー移動過程の詳細を明らかにした。さらに、これまでその発光機構の詳細が明らかにならなかった Eu(III)錯体について、二つの異なる配位子からのエネルギー移動の経路と時定数を明確にした。また、Eu(III)錯体をドーピングしたホスト-ゲスト薄膜を作製し、Eu(III)錯体そのものよりも高い発光量子収率と強発光を達成した。その発光機構を解明し、ホスト分子の選択指針を提案することができた。本手法は希土類錯体だけでなくほかの発光体分子に適応可能であることから、様々な発光材料を用いた薄膜中での高効率発光の実現に貢献できる。