

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)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	恩田 健
	副 査	九州大学	教授	大場 正昭
	副 査	九州大学	教授	松森 信明
	副 査	九州大学	准教授	宮田 潔志

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

宮崎栞氏は、時間分解分光を用いて三価ランタニド錯体における発光機構を明らかにする研究を行った。

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。しかし、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の詳細を明らかにし、それに基づいた設計指針を確立する必要がある。そこで本研究者は、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。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すことができた。さらに、Eu(III)錯体をホスト分子中にドーブしたホスト-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、高発光強度を実現するためのホスト分子の選択指針を提案することができた。

具体的に行った研究は以下の 3 つである。

(1) ホスフィンオキシド架橋 Eu(III)錯体における配位子からの二重エネルギー移動経路の解明

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の効率化に加え β -ジケトン配位子設計による振動失活抑制をもとに開発が進められてきた。ここでは、 β -ジケトン配位子の一つである hfa 配位子およびアンテナ配位子としてトリフェニレン (TPH) をもつ Eu(III)錯体を対象とした。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)間距離が長いにも関わらず、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うことで、TPH からエネルギー移動は架橋の影響により遅くなることが明らかとなった。一方で、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。

(2) 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

振動失活抑制のために一般的に用いられる hfa をアンテナとしてもつ Eu(III)錯体のエネルギー移動過程を時間分解分光によって調べた。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、hfa の最低三重項励起(T_1)準位から Eu(III)の 5D_2 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、(1) 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。さらに、Eu(III)の 5D_2 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。この結果は、ほぼ同じ T_1 準位エネルギーを持つ TPH と hfa においても異なるエネルギー移動機構をもつことを示しており、従来行われてきたような準位間のエネルギーマッチングのみによる分子設計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を示している。

(3) 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機構の解明

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。本研究では、Eu(III)錯体を様々なホスト分子中にドーブしたホスト-ゲスト薄膜を作製し、その性能評価、エネルギー移動機構の解明を行った。特に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。TR-PL、TAS により、ホスト分子励起後から Eu(III)発光に至るまでの全ての過程を明らかにしたところ、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が判明した。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) ホスト分子の T_1 準位が Eu(III)錯体配位子の T_1 準位とエネルギー的に非常に近いこと、が重要であることが示された。

以上の結果、本研究者の研究によって、三価ランタニド錯体のエネルギー移動機構の詳細と各過程の移動効率が明らかとなった。この成果を基にすれば、高効率、強発光を示すランタニド錯体の分子設計、さらにはそれを用いた発光素子の設計が容易となる。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。