The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Structure-dependent Photophysical Properties of Metal-to-Ligand Charge Transfer States of d10 Metal Complexes : Cu(I) and Pt(0) Compounds
Author(s)	Zainul, Abedin Siddique
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44028
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名	Zainul Abedin Siddique（ザイヌル アベデン シデイキ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　１７５２５　号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 理学研究科化学専攻
学　位　論　文　名	Structure-dependent Photophysical Properties of Metal-to-Ligand Charge Transfer States of d^{10} Metal Complexes : Cu(I) and Pt(0) Compounds （d^{10} 構造をもつ Cu(I) 化合物と Pt(0) 化合物の励起電荷移動状態とその分子構造）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　大野　　健 （副査） 教　授　山口　　兆　　教　授　鈴木晋一郎

論　文　内　容　の　要　旨

ルテニウム（II）などの d^6 の電子配置を持つ遷移金属錯体は三重項 MLCT 状態からの長寿命のリン光を示すことが知られており、その光物理学的性質については以前から多くの研究が行われてきた。d^{10} の電子配置をもつ銅（I）錯体はルテニウム（II）錯体と同様に長寿命の MLCT 発光を示すことが知られているが、三重項 MLCT 状態の初期生成過程や光物理学的性質についてはまだ明らかになっていない。本研究では d^{10} 型金属錯体の中で MLCT からの発光を示す銅（I）錯体や白金（０）錯体について光物理学的性質や励起直後の緩和過程を観測し、d^6 型金属錯体との相違点を明らかにすると共に、その原因を理論的に解明した。

$[Cu(I)(diimine)_2]^+$ や $[Pt(0)(binap)_2]$（binap＝2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl）の溶液中での発光に短寿命成分と長寿命成分があることを時間相関単一光子計測によって明らかにした。短寿命発光成分の量子収率は Cu(I)錯体で～10^{-5}、寿命は～15 ps、Pt(0)錯体ではそれぞれ～10^{-4} と 3.2 ps であった。これらの発光の輻射速度が～$10^7\ s^{-1}$ という大きな値であることから、これらは一重項 MLCT 状態からのスピン許容輻射遷移、即ち蛍光であると帰属した。一重項 MLCT 状態からの蛍光はこれまでほとんど観測されていない。また、長寿命発光成分のスペクトルが蛍光スペクトルと一致すること、その強度が温度の低下と共に減少し、かつピークエネルギーが低くなることから、この長寿命成分は三重項 MLCT から一重項 MLCT へ熱励起することで生じる遅延蛍光であることを明らかにした。三重項 MLCT からの燐光は 173 K 以下の温度で低エネルギー側に観測され、輻射速度は～$10^3\ s^{-1}$ である。

これらの Cu(I)錯体や Pt(0)錯体の MLCT 状態の発光特性を Ru(II)錯体などの d^6 型金属錯体の MLCT 状態の場合と比較することによって、前者は～10^{-4} の蛍光量子収率があり、燐光の輻射速度が～$10^3\ s^{-1}$ と小さく、室温での発光は主に遅延蛍光であるのに対し、後者では蛍光量子収率は 10^{-6} 以下、燐光の強度が強い（輻射速度～$10^5\ s^{-1}$）、室温での発光は燐光であるなどの明確な違いがあることを見いだした。

d^{10} 型金属錯体が示す光物理学的性質を理解するために、密度汎関数理論を用いて量子化学計算を行った結果、基底状態では擬正四面体構造であるのが、d^9 電子構造をとる MLCT 状態では Yahn-Teller 効果によって平面型構造へ歪むこと、この歪みに伴い d 軌道の大きな寄与がある HOMO と HOMO-1 との軌道エネルギーが 4500 cm^{-1} 以上も

大きく分裂することを見いだした。更に、一重項 MLCT から三重項 MLCT への項間交差過程において d 電子の大きなスピン軌道結合が強く働く経路が、この大きな軌道エネルギーの分裂によってエネルギー的に不利になる結果、項間交差速度が遅くなることを明らかにした。また、燐光の輻射速度についても錯体の構造変化に伴う HOMO と HOMO-1 との軌道エネルギーの分裂に依存して大きく変化することを理論的に解明した。

論文審査の結果の要旨

遷移金属錯体の電荷移動励起状態は室温でもスピン禁制遷移である燐光を強く発するのに、芳香族化合物で見られるスピン許容遷移である蛍光を発しないのは金属イオンの近傍ではスピン軌道結合が強く働くためにスピン一重項から三重項への項間交差のスピン禁制が破られるためとされている。２重の発光を発する平面状の２座配位子が２個配位した銅(I)錯体および白金(０)錯体の２成分の寿命と発光量子収量を時間相関単一光子計数法を用いて決定し、発光過程の速度から２つの発光はスピン許容遷移とスピン禁制遷移に帰属した。また、ストークス・シフトが大きいことから基底状態における２座配位子間の２面角（90 度）が蛍光状態では小さくなると推定された。そこで、密度汎関数理論による量子化学計算を用いて錯体の安定構造を再現させた後に、２面角が 70 度まで減少することによって銅や白金の d 電子の縮重が解けてスピン軌道結合が小さくなり、蛍光状態から燐光状態への項間交差が遅くなることを導出した。また、燐光状態の発光速度の減少も同様な機構で説明した。

本研究は、分子の対称性の低下によってスピン軌道結合の大きさが減少することを実験と理論計算によって明らかにしたので、学位に値すると考える。