The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Theoretical Studies on Photoabsorption, Phosphorescence and Chromism of Heavy-metal Complexes via Time-Dependent Density Functional Theory
Author(s)	片岡, 祐介
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59435
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

【34】

氏　　名	片　岡　祐　介（かた おか ゆう すけ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理学）
学　位　記　番　号	第　２５１９６　号
学 位 授 与 年 月 日	平成 24 年 3 月 22 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	Theoretical Studies on Photoabsorption, Phosphorescence and Chromism of Heavy-metal Complexes via Time-Dependent Density Functional Theory **（時間依存密度汎関数法による重金属錯体の光吸収、燐光及びクロミズムに関する理論的研究）**
論 文 審 査 委 員	（主査） 教　授　奥村　光隆 （副査） 教　授　今野　　巧　　教　授　水谷　泰久

論　文　内　容　の　要　旨

最外殻 d 電子数が 4 から 9 の 4d,5d 重金属イオンを含む金属錯体の多くは、可視光領域内に金属間遷移(d-d 遷移)や電荷移動遷移(CT 遷移)を含む吸収帯を持つ。更に、d 軌道のエネルギー順位が溶液・光・温度などの外的摂

動に強く影響を受けやすい為、それらの吸収帯が変化する'クロミズム現象'を起こす金属錯体が幾例も報告されてきた。また、近年、それらの重金属イオンと強配位子場の多座配位子とを錯形成させる事により、高い燐光発光量子収率を示す錯体が数多く報告されている。それらの物質群の光物理過程を総合的に理解し、更に、新規物質の分子設計を行う為には、量子化学計算による電子状態と光物理過程の系統的研究が不可欠である。本博士論文の目的は、主に時間依存密度汎関数理論を利用して、重原子金属錯体のソルバトクロミズムと燐光発光のメカニズムを系統的かつ本質的に解明を行う事にある。更には、近年、実験分野で報告され始めている基底開殻系電子状態物質の燐光波長を理論的に算出する方法の提案と検証を行った。

第一章では、燐光発光を行う錯体として注目されているシクロメタレート型白金(II)錯体の構造(多座配位数・置換基効果・核数)、電子状態、光物理過程(吸収、燐光、ソルバトクロミズム)の相関性を系統的に明らかにした。第二章では、ソルバトクロミズムを示す事で知られているランタン型二核ロジウム錯体$[Rh_2(O_2CCH_3)_4(L)_2]$の金属間相互作用(結合)とクロミズム発現原因を解明した。第三章では、2つの *D*-ペニシラミン Ni 錯体 $Ni(D\text{-}pen)_m$ (m = 2 or 3)が Au(I)イオンで介在された四種の超分子錯体$[Au_n\{Ni(D\text{-}pen)_m\}_2]$ (n = 2or 3) の電子状態と磁気的相互作用について研究し、その結果として、Ni 錯体間の反強磁性的相互作用は、金(I)イオンを介在した超交換相互作用による機構である事を理論的に解明した。第四章では、基底開殻系電子状態物質の燐光波長の算出方法として、既存のΔSCF 法(SCF = self-consistent field)に近似スピン射影法(AP 法)を適用させたΔAP-SCF 法を提案し、その手法の検証を行った。本手法は、非制限計算手法で常時問題となるスピン混入誤差を取り除いた燐光波長を算出できる為、既存のΔSCF 法では大きく過小評価していた基底開殻系電子状態物質の燐光波長を、基底閉殻電子状態の燐光波長と同程度の実験値との誤差で理論的に算出する事が可能となった。 よって、これまでは理論的な解釈と説明が困難であった基底開殻系電子状態物質の燐光遷移を定性的に議論する事が可能となった。

論文審査の結果の要旨

本論文では、重金属イオンを含む金属錯体のクロミズムと燐光発光特性に関して主に密度汎関数法(DFT 法)と時間依存密度汎関数法(TD-DFT 法)を使用して量子化学計算の観点から詳細にメカニズム解明を行っている。 特に、実際の金属錯体は、溶液中で分子振動を起こしている事に着目して、そのような分子振動状態における d 軌道のエネルギー順位の変化が光物理過程にどのような影響を及ぼすかを詳細に議論している点は、量子化学のみならず、実験化学者が新規マテリアルデザインを行う際にも重要な知見であり、大変価値があるものとみなす事ができる。

第一章では、燐光発光錯体として注目されている白金(II)錯体の燐光特性に対して、Potential Energy Surface(PES)解析や励起状態解析を行い、構造と電子状態の観点から詳細かつ系統的にメカニズム解明を行っている。 第二章では、これまで未解明であったランタン型二核ロジウム錯体のクロミズム発現機構を TD-DFT 法を利用して理論的に解明する事に成功している。 第三章では、*D*-ペニシラミン Ni 錯体 $Ni(D\text{-}pen)_m$ (m = 2 or 3)と Au(I)イオンから構成される四種の複殻超分子錯体$[Au_n\{Ni(D\text{-}pen)_m\}_2]$ (n = 2or 3) の電子状態と磁気的相互作用について研究し、その結果として、実験で測定された 2 つの Ni 錯体間の反強磁性的相互作用は、金(I)イオンを介在した超交換相互作用による機構である事を理論的に裏付ける事に成功している。更に、第四章では、既存の計算手法では定量的・定性的な議論が困難であった基底開殻系電子状態物質の燐光発光波長を算出する手法として、既存のΔSCF 法に近似スピン射影法(AP 法)を適用させたΔAP-SCF 法を提案し、その手法の検証を行っている。 ΔAP-SCF 法で計算された燐光波長は、実験値を大変良く再現しており、同手法は今後、開殻系電子状態物質の燐光発光波長を求める際の標準的な手法となる事が予想される。

以上のように本論文は、理論的側面から重金属錯体の光物理過程の基礎研究に大きく貢献した。よって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。