

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05446

研究課題名(和文) 熱活性遅延蛍光を示す銅(I)錯体の固体薄膜中における超高速光励起ダイナミクス

研究課題名(英文) Ultrafast photoexcited dynamics of Cu(I) complexes with thermally activated delayed fluorescence in solid-state thin layers

研究代表者

野崎 浩一 (NOZAKI, Koichi)

富山大学・学術研究部理学系・教授

研究者番号：20212128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：銅(I)錯体など強発光性の分子は光物性が固体状態に依存するものが多いことから、固体薄膜中での励起子拡散や構造変形などの超高速光励起ダイナミクスを観測するためのフェムト秒時間分解発光測定装置を開発し、銅(I)錯体の固相中での光励起緩和ダイナミクスを研究した。MLCT/XLCT状態から熱活性遅延蛍光を示すハロゲン架橋銅(I)錯体は、単結晶中では励起状態でほとんど構造変形しないが、蒸着膜中では、光励起で生成したXLCTが項間交差したあと、数ナノ秒で構造変化を伴ってMLCTに緩和することが明らかになった。励起状態での構造変形によるスペクトルブロードニングが環境の剛性に依存することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、固体薄膜中でのフェムト秒時間分解発光測定を可能にする装置を開発し、発光素子に近い固相状態での励起状態のエネルギーの緩和過程やエキシマー形成などの過程を明らかにしたことは学術的に意義がある。また、熱活性遅延蛍光性のハロゲン架橋銅(I)錯体の発光色が光励起後動的に変化することを明らかにしたことは、固相の剛性によって発光素子の発光物性を制御できる可能性を示唆するものである。

研究成果の概要(英文)：Intensely emitting molecules such as copper(I) complexes often show environment-dependent emission properties in solid states. In this work, we developed a femtosecond time-resolved emission measurement system for direct observation of ultrafast photorelaxation dynamics in solid films, such as exciton diffusion, intersystem crossing, and structural relaxation in excited states.

Halogen-bridged copper(I) complexes with thermally activated delayed fluorescence from XLCT/MLCT mixed states undergo no structural relaxation in single crystals. Meanwhile, in vapor-deposited films of the copper(I) complex, it has been revealed that a transition from XLCT to MLCT occurred with a change in coordination structure of the copper ion and that the broadening of emission spectra in the halogen-bridged copper(I) complexes depends on rigidity of surrounding media.

研究分野：光化学

キーワード：銅錯体 熱活性遅延蛍光 ヤーンテラー構造変形 時間分解蛍光寿命測定 フェムト秒アップコンバージョン 固体膜 MLCT XLCT

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

高性能ディスプレイとして注目されている有機 EL 素子は、第1世代の蛍光分子を用いた素子から、第2世代の遷移金属錯体を用いたリン光性素子、そして第3世代の熱活性遅延蛍光(TADF)性の分子を用いた素子を経て、実用化が進んでいる。銅(I)錯体は、熱平衡にある一重項と三重項の金属—配位子間電荷移動(MLCT)励起状態から TADF を示すものが多く、特に固体中で高い発光量子収率を示すことから、近年有機 EL 素子などの薄膜発光材料として注目されている。しかしながら、銅(I)錯体の MLCT 状態は d^9 電子配置をとるため、四面体構造から平面四角形構造への大きな構造変化(Jahn-Teller 変形、JT 変形)が起き、発光波長が大きく長波長シフトするとともにブロードとなる。この JT 変形などの構造変形は、発光の色純度を低下させる原因となるため、銅(I)錯体の発光材料としての応用における大きな課題となっている。

2003 年我々は、室温における $[\text{Cu}(\text{I}(\text{dmp})_2)]^+$ ($\text{dmp} = 2,9\text{-dimethylphenanthroline}$) 錯体の発光が TADF であることを、ピコ秒時間分解発光測定と DFT 計算によって初めて明らかにした。¹⁾ それ以降、銅(I)錯体の発光が TADF であることは広く受け入れられるようになった。2007 年溶液中での $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ の蛍光アップコンバージョン測定が行われ、JT 変形を含む高速の光励起ダイナミクスが解明された(図1)。²⁾ その後の研究の結果、① $\text{Cu}(\text{dmp})_2$ 類似錯体の溶液中での JT 変形速度は $0.2 \sim 1\text{ps}$ 、② JT 変形速度は、溶媒などの環境には余り影響されず、③フェナントロリンの2,9位の置換基の高さに主に支配される、ことなどが明らかになった。^{3,4)}

$[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ は、これまでに詳細な速度論的データが決定されていることから、遷移金属の光励起後の内部緩和過程と項間交差過程を理論的に理解するための最も重要な化合物として位置づけられている。また光励起緩和が大きな構造変化を伴うため、時間分解 X 線回折法など新しい時間分解分光法の試金石となっている。これまでの銅(I)錯体の光励起緩和ダイナミクスの研究は、ほとんどが溶液中の単核錯体について行われてきたが、近年強発光材料として注目されているのは、銅(I)二核錯体である。

ハロゲン等で架橋された銅(I)二核錯体 $[\text{Cu}(\mu\text{-X})_2]$ (図2) は、単核錯体よりも $S_1\text{-}T_1$ 間のエネルギー差が小さく、固体中で強い TADF を示す。 $[\text{Cu}(\mu\text{-X})_2]$ の励起状態は、ハロゲン—配位子間電荷移動状態(XLCT)と MLCT の混合状態である。XLCT 励起状態では、ハロゲンの非結合性オービタルにホールがあり、大きな構造緩和が起きないのに対し、MLCT 励起状態では、銅イオンと配位子との反結合性オービタルの電子が失われるため、構造変形が起き発光がレッドシフトし、ブロードニングする。このため $[\text{Cu}(\mu\text{-X})_2]$ の励起状態では、 $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ とは異なる励起緩和ダイナミクスをもつと考えられる。また、構造変形や項間交差、逆項間交差が固体環境や配位子が嵩高さなどに依存することが予想されることから、今後 TADF 材料として利用する上で、固体中での電子緩和ダイナミクスの理解が不可欠である。

これらの熱活性遅延蛍光を示す銅(I)錯体の多くは、固体でのみ強発光を示し、溶液中では光分解しやすい、あるいは難溶性であるものが多い。また、銅錯体は配位構造が柔らかく、結晶は溶液中とは異なる発光色を示したり、結晶系により発光物性が異なったりするものが多い。そのため、実際の発光素子として使用される

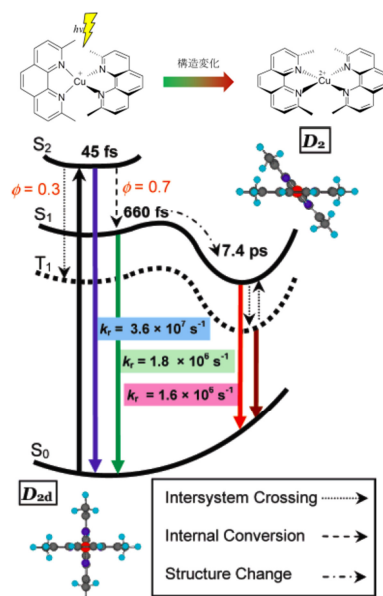


図1 $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ における光励起ダイナミクス(時定数はジクロロメタン中)²⁾

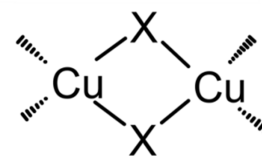


図2 $[\text{Cu}(\mu\text{-X})_2]$ 型錯体

固体薄膜中でどのような励起緩和が起きるかを明らかにする観測手法が必要である。

現在、超高速分光法として広く用いられている過渡吸収測定法では、観測された吸光度の時間変化を項間交差や構造変形などに帰属するのが難しく、過去にも銅錯体において誤った帰属が報告されたことがある。発光性の分子や錯体の励起ダイナミクスを明らかにするためには、発光種を選択的に観測でき、またそのエネルギー準位についての情報を得ることのできるフェムト秒時間分解発光測定が適している。また、通常的时间分解分光測定では高い励起光密度を使用するために、薄膜試料の場合、光損傷や光分解が起きやすく再現性のある測定が難しい。以上のことから、銅(I)錯体のみならず、発光性分子の固体薄膜中での光励起緩和ダイナミクスを明らかにするためには、微弱光パルス励起を用いた固体膜用の新しいフェムト秒時間分解発光測定技術の確立が不可欠である。

2. 研究の目的

粉末試料の時間分解発光測定を行う方法として拡散反射法があるが、粉末試料では、試料内で励起光や発光の散乱が起こるため、光路長に数ミクロン以上のばらつきを生じてしまい、高い時間分解能を得るのが難しい。そこで、固体を薄膜化し、透過法で発光測定を行うことで、数十フェムト秒の時間分解能で分光測定が可能にすることに着目し、固体薄膜用のフェムト秒蛍光アップコンバージョン測定装置を開発する。薄膜を試料とする場合の課題は、発光の検出感度と薄膜試料の光損傷である。本研究では、光学系を工夫して従来の測定装置よりも測定感度を大幅に向上させると共に、高い繰り返し周波数の微弱光励起を行い、さらに薄膜試料を高速回転させることによって、同一箇所が再励起されないようにして、試料の光損傷を防ぐ方式を確立させる。固体薄膜試料のフェムト秒蛍光アップコンバージョン測定は未だ確立されていない技術であるので、本研究で技術の確立を目指す。

本装置によりこれまでほとんど研究例のなかったハロゲン架橋銅二核錯体の蒸着膜やスピコート膜中での励起緩和ダイナミクス測定を行い、光励起緩和ダイナミクスの解明を行う。これらの錯体は、励起状態として MLCT と XLCT の混合状態から熱活性遅延蛍光を示し、発光物性が分子環境に依存するものが多い。優れた TADF 性能をもつ $[\text{Cu}(\mu\text{-X})_2]$ 型銅(I)二核錯体をモデル化合物をして、JT 変形や項間交差などの緩和過程が固相状態にどのように依存するかを明らかにする。

3. 研究の方法

研究室でこれまでに開発してきた溶液用のフェムト秒蛍光アップコンバージョン測定装置を、固体薄膜の測定に対応できるように以下のような様々な改良を行った。まず、回折格子型分光器をスルーブットの高いものに変更、集光系を従来の楕円鏡から大型の反射型対物レンズに変更、励起光の集光系を凹面鏡から放物面鏡に変更、和周波発生用の結晶角の自動制御、固体試料は密度ムラや測定中の劣化があるために、これに対応した信号の積算方法を工夫した。これらの改良後の装置の概略を図3に示す。次に、固体膜試料は 80MHz の繰り返し周波数で励起されるため、同一箇所を多重励起して光損傷が起きないように、2.5 インチの

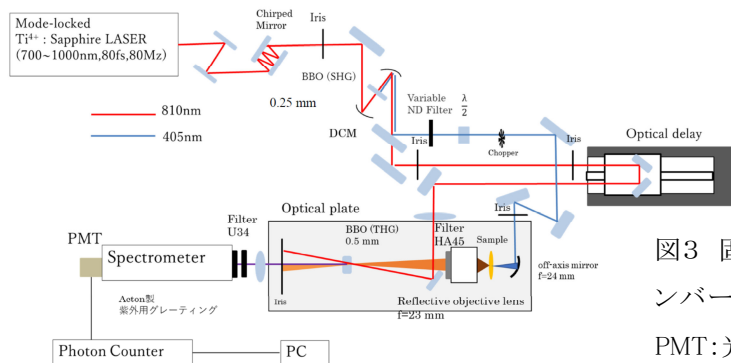


図3 固体薄膜測定用のフェムト秒蛍光アップコンバージョン装置 (DCM:ダイクロイックミラー、PMT:光電子増倍管)

ハードディスクを改造して、膜試料を 10000rpm で高速に回転させ、かつリニアアクチュエーターで HDD ユニットの上下に移動させることのできる試料ホルダーの開発を行った(図4)。固体膜は直径 60mm のガラス円板上に成膜する必要があるため、このサイズの成膜ができるように既存のスピンコーターおよび、真空蒸着膜作成装置の試料ホルダーを開発した。

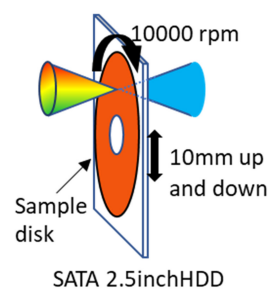


図4 固体薄膜ホルダー

開発した測定装置の基礎検討として、溶液中において既にフェムト秒蛍光アップコンバージョン測定が行われている[Cu(dmp)₂]PF₆ について、スピンコート膜の測定を行い、溶液の結果と比較した。また、[Cu(μ-X)₂] 型錯体としては、初

めて有機 EL 素子に应用された[Cu(μ-I)dppb]₂ (dppb=1,2-bis(diphenylphosphino)benzene) について検討をおこなった。この錯体は、昇華性をもつ銅錯体であり、発光スペクトルが環境、特に溶媒粘性によって大きく変わることが報告されており、⁵⁾ 光励起ダイナミクス環境依存性を検討するのに適している。この錯体について、フェムト秒やピコ秒時間分解発光測定で構造変化速度や項間交差速度を決定した。測定結果と S₁ と T₁ のポテンシャル局面の DFT 計算に基づき、銅(I)二核錯体の励起ダイナミクスの描像と、速度を支配する要因について検討した。

4. 研究成果

(1) [Cu(dmp)₂]PF₆ スピンコート膜についての光励起ダイナミクスの測定

ガラス基板上に作成した[Cu(dmp)₂]PF₆ のスピンコート膜について、405nm で励起して蛍光アップコンバージョン測定を行った。図5に発光強度の時間変化を示す。450nm~500nm では、装置応答関数 (IRF) の波形に近い減衰が観測され、550nm~600nm では、それに加えて約 0.4 ps の減衰が観測された。IRF の半値全幅は 165 fs であった。600nm より長波長側では、約 6 ps の減衰が観測された。スピンコート膜についての蛍光アップコンバージョンの信号は、S/N は多少悪いが、溶液中での測定と類似した時定数や成分スペクトルを得ることができることが分かった。各波長での減衰曲線を 40 fs、370 fs、6.0 ps の 3 つの時定数でグローバルフィッティングして得られた成分スペクトルを図6に示す。ジクロロメタン溶液中での解析結果と成分スペクトルの極大波長に基づき、²⁾ スピンコート膜で得られた 40 fs の時定数は励起直後の S₂ から S₁ への内部転換、370 fs は JT 変形、6.0 ps は変形後の項間交差であると帰属した。[Cu(dmp)₂]⁺ の MLCT 状態は、での JT 変形は、固体膜中においても溶液中と同様に高速で起き、環境による変形の抑制は難しいことが明らかになった。

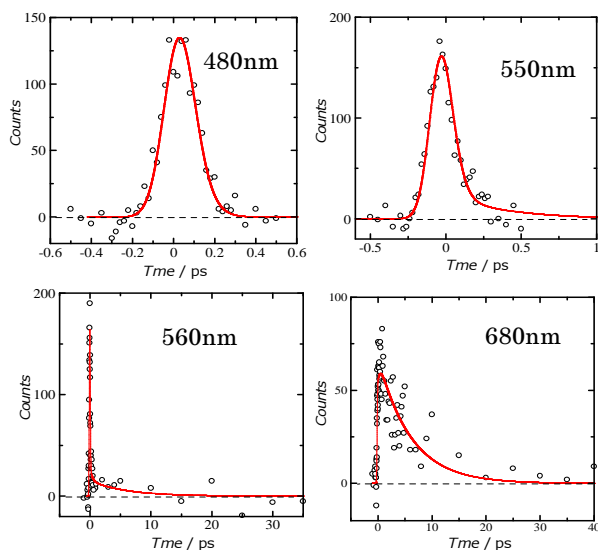


図5 [Cu(dmp)₂]PF₆ スピンコート膜の蛍光アップコンバージョンの測定結果 (405nm 励起)

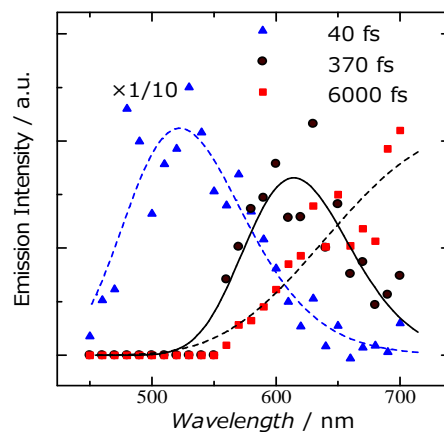


図6 [Cu(dmp)₂]PF₆ 薄膜について観測された、S₂、S₁ (JT 前)、S₁ (JT 後) の蛍光スペクトル

(2) $[\text{Cu}(\mu\text{-I})\text{dppb}]_2$ の固体膜中での励起ダイナミクス

$[\text{Cu}(\mu\text{-I})\text{dppb}]_2$ には(M+X)LCT と MLCT の二種類の TADF の発光状態があり、単結晶は(M+X)LCT 由来のシャープな発光スペクトルを 500nm 付近に示し、THF 溶液は MLCT 由来のブロードなスペクトルを 550nm 付近に示す。⁵⁾ $[\text{Cu}(\mu\text{-I})\text{dppb}]_2$ 蒸着膜は、THF 溶液中に類似した発光スペクトルを示すことから、発光状態は MLCT であると考えられる。 $[\text{Cu}(\mu\text{-I})\text{dppb}]_2$ の結晶と蒸着膜について観測されたピコ秒～ナノ秒領域の時間分解発光スペクトルの結果を図7に示す。結晶中では、励起直後からスペクトルがシフトせずに減衰するが、蒸着膜中では、励起直後に観測された 510nm 付近の発光スペクトルが、200ns の時定数でレッドシフトした。このスペクトルの変化は、構造変化を伴った(M+X)LCT から MLCT への内部変換に対応する。THF 中ではこのスペクトルシフトは 2ns の時定数で起きたことから、(M+X)LCT から MLCT への内部変換速度は分子環境の剛性が高いと遅くなることが明らかになった。

$[\text{Cu}(\mu\text{-I})\text{dppb}]_2$ 蒸着膜についてのフェムト秒蛍光アップコンバージョン測定の結果、励起直後 470nm 付近に 40fs 以下の時定数の減衰が観測され、550nm にはそれに対応するライズと 14ps の減衰が観測された。40fs の時定数は S_2 から S_1 への内部変換、14ps の成分はプロンプト蛍光に帰属される。励起直後 T_1 状態が 14ps で生成することから、ナノ秒時間領域で観測された発光スペクトルは TADF であり、(M+X)LCT から MLCT への構造変化は三重項状態で起きることが明らかになった。更に、(M+X)LCT と MLCT の励起状態の構造についての DFT 計算より、2つの励起状態での銅の配位構造の違いを明らかにした。

本研究では、蒸着膜や結晶といった固体状態における超高速発光測定を可能にする測定技術を確立することができた。この測定法は、銅錯体だけでなく、固相中での蛍光分子の会合体形成ダイナミクスやエキシトンの拡散の研究においても有用な手法である。本研究によって、 $[\text{Cu}(\mu\text{-X})_2]$ 型錯体は、これまでに詳細に研究されてきた $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ 錯体とは異なる励起状態ダイナミクスをもつことが初めて示された。 $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ では、MLCT 性が高く、固体中でも高速な JT 変形が S_1 状態で起きる。一方、 $[\text{Cu}(\mu\text{-I})\text{dppb}]_2$ では(X+M)LCT から MLCT への内部変換が構造変形を伴って起こるが、その速度は比較的遅く T_1 状態で進行する。その速度が分子環境の硬さに影響されやすいことを利用すれば、発光物性を制御することができると期待される。

参考文献

- 1) Siddique, Z. A., Yamamoto, Y., Ohno, T., Nozaki, K., *Inorg. Chem.*, **42**, 6366 - 6378 (2003).
- 2) Iwamura, M., Takeuchi, S., Tahara, T., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5248-5256(2007).
- 3) Iwamura, M., Kobayashi, F., Nozaki, K., *Chem. Lett.*, **45**, 167-169 (2016)
- 4) Sanga, M., Iwamura, M., Nakamura, K., Nozaki, *et al.*, *PCCP in press.* (2023).
- 5) Tsuboyama, A., *et al.*, *Inorg. Chem.*, **46**, 1992-2001 (2007).

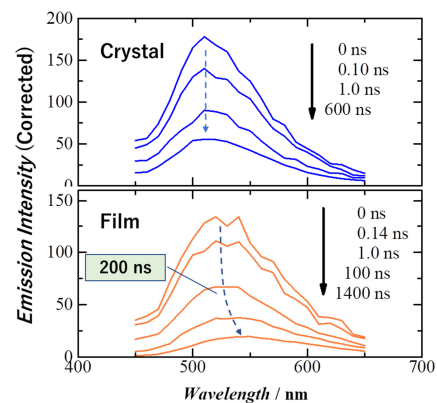


図7 $[\text{Cu}(\mu\text{-I})\text{dppb}]_2$ の結晶と蒸着膜中での時間分解発光スペクトル

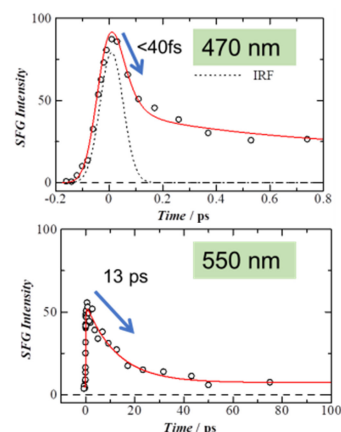


図8 $[\text{Cu}(\mu\text{-I})\text{dppb}]_2$ 蒸着膜の 470nm と 550nm における発光強度の時間変化 (405nm 励起)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小林 大士、三浦 弘翼、岩村 宗高、野崎 浩一
2. 発表標題 発光性ハロゲン銅（ ）配位高分子におけるプロンプト蛍光のフェムト秒時間分解発光測定
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野崎 浩一、今村 虹輝、岩村 宗高
2. 発表標題 ポリマー膜中におけるペリレンモノマーの励起子拡散とエキシマー形成ダイナミクス
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 篠崎 建矢、浅田 晴登、中村 美南海、森末 光彦、岩村 宗高、野崎 浩一
2. 発表標題 オリゴポルフィリンアレー薄膜における自己組織体の近赤外発光物性
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 今村虹輝、伊藤 菖、岩村宗高、野崎浩一
2. 発表標題 ポリマー膜中におけるペリレンの エキシマー形成ダイナミクスとその膜厚依存性
3. 学会等名 2022光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke MIURA, Kosuke NAKAMURA, Sayaka FUJITA, Munetaka IWAMURA, Koichi NOZAKI
2. 発表標題 Femtosecond photorelaxation dynamics in halogen-bridged dinuclear copper(I) complexes in solid-state thin films
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今村 虹輝、岩村 宗高、野崎 浩一
2. 発表標題 ペリレン薄膜中におけるエキシマー形成ダイナミクスへのフェムト秒アップコンバージョン測定
3. 学会等名 2021光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩村宗高, 渡邊ほのか, 野崎浩一, 高梨 司, 倉持 光, 竹内佐年, 田原太平
2. 発表標題 選択励起された白金(II)錯体会合体の超高速時間分解分光計測
3. 学会等名 第32回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松尾一輝, 岩村宗高, 野崎浩一
2. 発表標題 水溶液中におけるジシアノ金(I)錯体と白金(II)錯体とのヘテロ会合体の光物性
3. 学会等名 第32回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 鴻介, 藤田紗矢香, 岩村宗高, 野崎浩一
2. 発表標題 強発光性ハロゲン架橋二核銅(II)錯体の固体薄膜における光励起ダイナミクス
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊ほのか, 岩村宗高, 野崎浩一, 高梨司, 倉持光, 田原太平
2. 発表標題 溶液中におけるジピリジル白金(II)錯体会合体の励起状態ダイナミクス
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------