

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14590

研究課題名（和文）電場変調過渡分光による希土類複合体のエネルギー・電荷移動ダイナミクスの解明

研究課題名（英文）Investigation of energy and charge transfer dynamics in lanthanide complexes using electric-field modulated transient spectroscopy

研究代表者

宮田 潔志（Miyata, Kiyoshi）

九州大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：80808056

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、発光性希土類錯体の有機配位子-希土類イオン間のエネルギー移動の学理を追究し巧みに操作することで、発光機構の解明と機能発現の達成を目指した。時間分解発光分光や過渡吸収分光をはじめとしたレーザー分光を適用することで、具体的には三価ユウロピウム錯体の準位選択的な分子内エネルギー移動の時間スケールとダイナミクスの解明、三価テルビウム錯体の4f軌道-配位子三重項励起状態の逆エネルギー移動の活性化障壁の解明、ホスト-ゲスト増感を活用した強発光三価ユウロピウム薄膜の創成などの成果を挙げた。さらに電場印加下のダイナミクスを測定する分光用デバイスの開発も手掛けることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希土類イオンの演色性の高い発光は更なる応用の観点から意義があるが、高効率化の鍵となる配位子-希土類イオン間のエネルギー移動は未解明な点が多く、高効率化のデザイン指針は必ずしも確立されていない。希土類イオンは4f軌道由来の多彩な電子配置を取るため、基底状態・励起状態ともに様々なスピン多重度を有し、有機配位子が取り得る一重項・三重項とは異なる。従って配位子-希土類イオンのエネルギー移動はスピン転換を伴う電子ダイナミクスであり、この電子・構造・スピンの自由度が関わる複雑なメカニズムを独自の時間分解分光のアプローチから解明した点は基礎分子科学としても意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：In our research, we aimed to elucidate the photoluminescence mechanisms in luminescent lanthanide complexes, specifically focusing on the energy transfer between organic ligands and lanthanide ions. We accomplished several key findings: the elucidation of the dynamics of level-selective intramolecular energy transfer in trivalent europium complexes; understanding the activation barrier for forward/reverse energy transfer in trivalent terbium complexes; and the creation of highly luminescent thin films of trivalent europium through host-guest sensitization. Additionally, we developed a spectroscopic device for observing the dynamics under an electric field. This work advances our understanding of energy transfer in luminescent lanthanide complexes, offering potential for future development in optoelectronics.

研究分野：光物理化学

キーワード：発光性希土類錯体 時間分解分光 光化学 発光材料 エネルギー移動 有機EL

## 1. 研究開始当初の背景

Eu<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>などの希土類イオンは、5s,5p 軌道によって遮蔽された 4f 軌道間の電子遷移により、半値全幅 10 nm 以下の狭帯域発光を示す。発光材料として様々な応用が考えられているが、4f-4f 遷移は本質的に禁制であり吸光係数が小さいため、光による直接励起は難しい。そこで、吸光係数が大きい有機配位子を光増感アンテナとして利用し、配位子から希土類イオンへの励起状態エネルギー移動を利用した希土類イオン錯体が開発されてきた (図 1)。発光量子収率が 50% を超える錯体も多数報告されている。

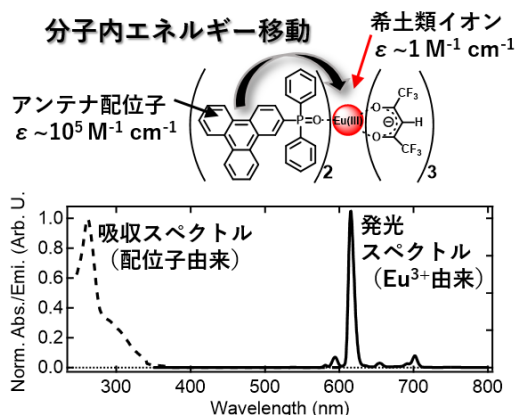


図 1: エネルギー移動を利用した発光性希土類錯体の概念図 (Eu(hfa)<sub>3</sub>(DPPTO)<sub>2</sub> の例)。配位子が光吸収し、Eu<sup>3+</sup> から発光する。

これは光励起で配位子部分に一重項励起状態 (S<sub>1</sub>) が生じたのち、S<sub>1</sub> から、もしくは三重項励起状態 (T<sub>1</sub>) を経由して、最終的に希土類イオンへと励起状態エネルギー移動が生じる結果である。しかし、配位子-希土類イオン間のエネルギー移動は未解明な点が多く、高効率化のデザイン指針は必ずしも確立されていない。また、希土類イオンは 4f 軌道由来の多彩な電子配置を取るため、基底状態・励起状態ともに様々なスピン多重度を有する。例えば Eu<sup>3+</sup> では基底状態の項記号は <sup>7</sup>F<sub>0</sub>、最低励起状態は <sup>5</sup>D<sub>0</sub> であり、有機配位子が取り得る一重項・三重項とは異なる。従って配位子-希土類イオンのエネルギー移動はスピン転換を伴う電子ダイナミクスであり、電子・構造・スピンの自由度が関わるため基礎分子科学としても意義が大きい。

## 2. 研究の目的

希土類を利用した発光材料は応用研究が先行しており、希土類金属が絡んだエネルギー移動過程や電荷移動過程の分子論的な解析は限られている。最近になって発光ダイナミクスの温度依存性[Yang, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 43, 5010 (2004).]や、時間分解発光分光[Hasegawa, et al. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 178, 220-224 (2006).]、時間分解 X 線分光[Mara, et al, JACS 141, 11071 (2019).]などにより検討が進められているが、従来の実験手法では 電荷移動状態の遷移エネルギーが正確に把握されていない 配位子の微妙な変調が配位形態などに大きく影響し系統的な比較が難しい 検出が困難なダークな励起状態がダイナミクスに与える影響を定量する手法が未確立、といった課題があった。下準備として、TRPL や過渡吸収分光によりいくつかの希土類錯体の励起状態ダイナミクスは観測しており、代表的な希土類発光錯体について構成要素が酷似していても配位形態によって異なる発光ダイナミクス

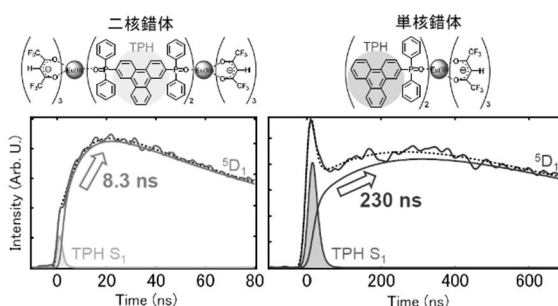


図 2: 配位子の配置の違いでエネルギー移動が大きく変化する例。TRPL により励起状態の時間変化を追跡し、エネルギー移動の時間定数を調べた。構成要素が同じでもエネルギー移動のタイムスケールが一桁以上異なる。

スを発現することも予備的に見出している (図 2)。モデル錯体としてこの系に注目し、環境の変化に対するダイナミクスの応答の知見を得、様々な希土類錯体に応用できる系統的な指針が得て発光機能増大を達成する鍵を導くことを目的とした。

### 3. 研究の方法

溶媒依存性を含めて液体環境、固体環境、低温環境、電場印加環境と異なる環境に置かれた発光性希土類錯体分子の発光特性およびエネルギー移動に関する知見を時間分解分光により明らかにすることを試みた。既に稼働している時間分解発光分光 (TRPL)、可視領域の過渡吸収分光 (TA)、時間分解中赤外分光 (TRIR) に加え、近赤外領域検出可能に TA 装置を拡張し、励起状態ダイナミクスを詳細に観測した。TRPL は発光過程を直接観測でき、TA は非発光性の励起状態のダイナミクスを検出でき、TRIR で検出する中赤外領域は分子振動の応答をプローブとして分子の電子状態 / 構造変化を鋭敏に検出できるため、配位子などの有機分子の励起状態をラベルする上で最適である。

対象試料としては、様々な時間分解分光が適用しやすい発光性 Eu 錯体、Tb 錯体の均一溶液について特に詳しく研究を展開した。

### 4. 研究成果

#### 三価ユウロピウム錯体における準位選択的分子内エネルギー移動の観測

モデル錯体として Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> 錯体に注目し、TAS、TRPL により分子内エネルギー移動のダイナミクスを詳細に追跡した。

Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> の CHCl<sub>3</sub> 溶液と Gd(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> の CHCl<sub>3</sub> 溶液から得られ

た TAS を比較したところ (図 3) どちらの錯体でも hfa 由来のブロードな過渡吸収が観測された。二成分 sequential model に基づいたグローバル解析によってそれぞれ 2-4 ps でスペクトル変化が生じていることが分かった。また、二成分目の寿命が Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> では 69 ps だった一方で、Gd(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> では 10 ns 以上と大きく異なった。これは、Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> では分子内エネルギー移動が 69 ps で生じていることを示している。TRPL では、励起直後は配位子 hfa の S<sub>1</sub> からの発光 (350-450 nm) が観測された後、<sup>5</sup>D<sub>2</sub> 準位からの発光、<sup>5</sup>D<sub>1</sub> 準位からの発光が順に観測された (図 4)。こ

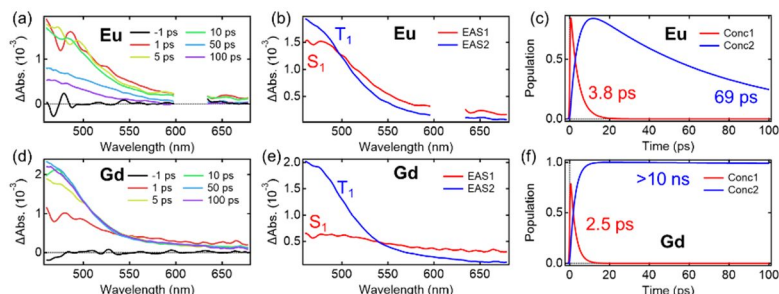


図 3: (a-c) Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> と (d-f) Gd(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> の CHCl<sub>3</sub> 溶液の結果。(a,d) TAS の実験結果。(b,e) Evolution Associated Spectra と、(c,f) 二成分の逐次モデルに基づくグローバル分析から得られた成分の濃度の時間変化。

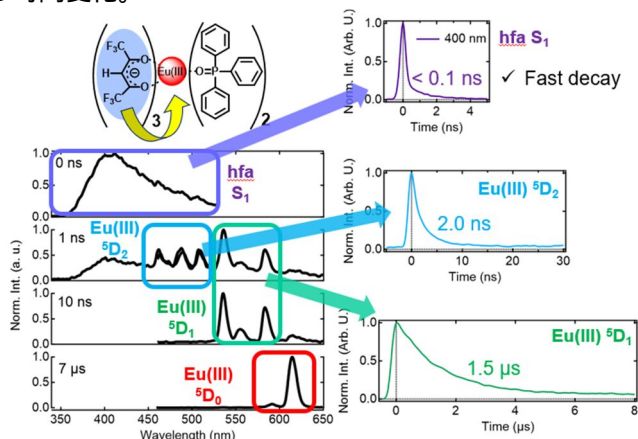


図 4: TRPL により明らかになった Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> 錯体の分子内エネルギー移動。<sup>5</sup>D<sub>2</sub> 準位がアクセプター準位となり、hfa の T<sub>1</sub> からエネルギー移動が生じたのち、<sup>5</sup>D<sub>2</sub> <sup>5</sup>D<sub>1</sub> <sup>5</sup>D<sub>0</sub> と内部転換していく時定数を隈なく調べることに成功した。

を

これは先行研究で観測された  $^5D_1$  準位へのエネルギー移動と異なる結果である。また、コロンを配位子に有する Eu 錯体では  $^5D_0$  準位へのエネルギー移動が観測され、 $^5D_{0-2}$  のどの準位もアクセプター準位となり得ることが示された。従って、配位子の最低三重項励起状態と  $^5D_{0-2}$  のエネルギー関係が分子内エネルギー移動の経路の決定要因であることが示唆された。

### 発光性 Tb 錯体における分子内エネルギー移動機構とその温度依存性の解明

Tb(hfa)<sub>3</sub>(DPPTO)<sub>2</sub> を 1 mM の 2-Me THF 溶液とし、時間分解発光(TR-PL)測定を行った。励起波長は 267 nm とし、180-300 K の温度領域で測定を行った。Fig. B に、DPPTO 励起の TR-PL スペクトル (300 K) を示す。5 ns でのブロードな発光はアンテナ配位子である DPPTO の蛍光、80 ns でのシャープな発光は Tb(III) の

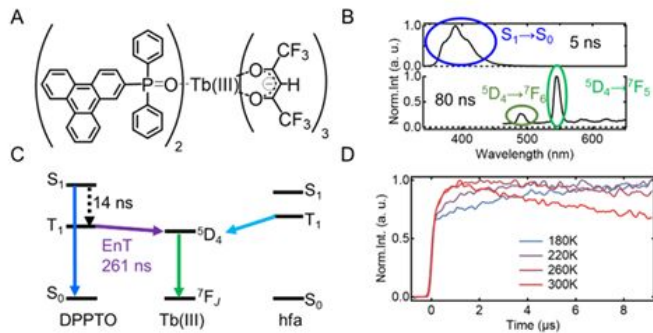


図 5 : (A) Tb(hfa)<sub>3</sub>(DPPTO)<sub>2</sub> の構造。(B)時間分解発光スペクトル。(C)エネルギーダイアグラム。(D) Tb(III) の  $^5D_4$  準位の発光強度変化の温度依存性。

$^5D_4$  準位からの f-f 遷移と帰属できる。これは、DPPTO から Tb(III)への分子内 EnT 過程の存在を示している。この機構を明らかにするため、各発光強度の時間変化の解析を行った。その結果、DPPTO の発光強度の減衰時定数が 14 ns であるのに対し、Tb(III) の  $^5D_4$  準位からの発光強度は二成分の時定数 (< 20, 261 ns) で立ち上がっていた。励起波長依存測定と過渡吸収測定から、<20 ns の成分は hfa からの EnT であり、261 ns の成分は DPPTO からの T<sub>1</sub> 準位を経由した EnT であると結論した (Fig. C)。

次に、Tb(III)の  $^5D_4$  準位の発光強度時間変化の温度依存測定を行った。その結果、温度が下がるにつれて  $^5D_4$  発光強度の立ち上がりの時定数が小さくなることが判明した (Fig. D)。これは、配位子から Tb(III)への EnT 過程に活性化障壁が存在することを示している。そこでアレニウスプロットによる解析を行ったところ、その活性化エネルギーが約 100 meV と見積もられた。

### 三重項励起状態を利用した光増感ホスト-ゲスト膜による Eu 錯体の高効率発光

有機材料から希土類の 4f 軌道励起状態へのエネルギー移動は主に三十項状態から生じることを利用し、本研究では新たに吸光係数が大きい電子系分子をホストとし、発光性希土類錯体をゲスト分子としたホスト-ゲスト膜を製作した。さらに三重項を介して分子間、分子内エネルギー移動効率を最大化することによって、高効率かつ高色

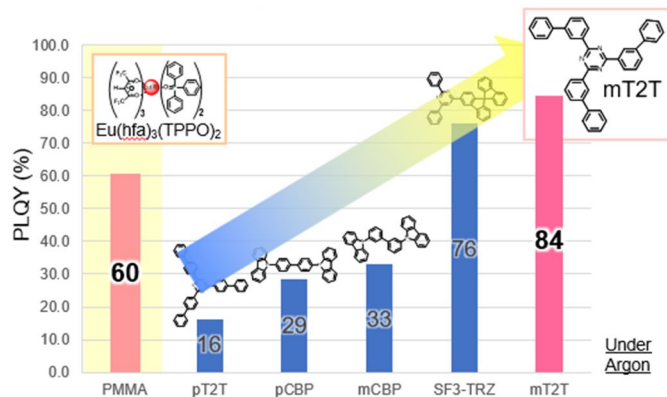


図 6 : 様々なホスト分子を用いた Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> をゲスト分子としたホスト-ゲスト薄膜の発光量子収率。

純度の発光体を実現することに成功した (図 6)。スピコート法を用いて、発光性希土

類錯体  $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{TPPO})_2$  をゲスト、mT2T をホストとした薄膜(ホスト-ゲストモル比 = 9:1、厚み = 100 nm)を製作した。

図 7 に、本ホスト・ゲスト膜におけるエネルギー移動過程を (a) 実空間および (b) エネルギーダイアグラムで示した。ホスト分子が励起された後、ホスト分子内で項間交差(ISC)が起こり、その後、ホスト分子間、ホスト

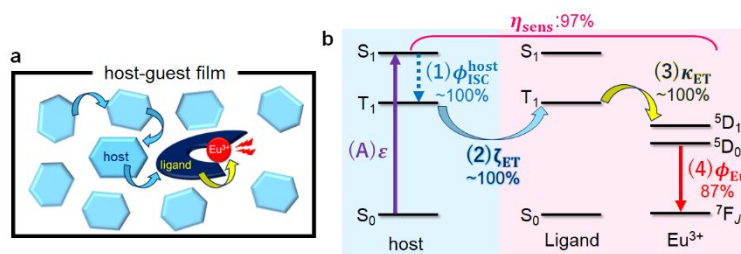


図 7 : (a)実空間および(b)エネルギーダイアグラムで模式的に表した本ホスト-ゲスト膜におけるエネルギー移動過程。

その後、ホスト分子間、ホスト-配位子間のエネルギー移動が起こり、最終的に Eu(III)が発光する。ここで Eu(III)の発光量子収率は電子双極子遷移と磁気双極子遷移の発光強度比から見積もることができる。そこでこの薄膜においてエネルギー移動効率を見積もると 87%であることが分かった。一方、薄膜全体の発光量子収率が 84%であることから、ホスト励起後から Eu(III)発光までのエネルギー移動効率が 97%と非常に高いことが判明した。

固体中におけるこのような高いエネルギー移動過程のメカニズムを解明するために、各状態の時間分解測定を行った。mT2T の ps-TA スペクトル変化からは、分子内 ISC が 71ps という超高速で起こっていることが判明した。さらに Eu(III)の TR-PL スペクトル変化からは、mT2T の三重項励起状態から Eu(III)へ 41 ns の時定数でエネルギー移動が起こっていることも分かった。一方、錯体中の Eu(III)を、配位子からのエネルギー移動を受けない Gd(III)に変えた錯体と mT2T のりん光スペクトルの比較からは、hfa と mT2T の三重項状態のエネルギーが良い一致を示すことが明らかになった。これらの結果から、ホスト分子である mT2T が光吸収した後、100%近い効率で ISC が起こり、その後、ホスト分子、配位子の三重項状態を経由したエネルギー移動が 100%近い効率で起こることが、本薄膜の高い発光効率の原因であることが明らかになった。またホスト-ゲストのモル比を変えた実験からは、このような三重項-三重項間のエネルギー移動過程が長距離(数分子)にわたり起こっていることも明らかとなった。

### 電場変調超高速分光に向けた分光デバイスの開発

並行して、電場印加環境にある分子の挙動を調べるための透明電極デバイスも作製した。効率の良い発光は得られなかったものの、1%程度の外部量子収率で発光する Eu-OLED を作製することに成功し、重要な一步を踏み出すことができた。今後ホスト材料やデバイス構造の最適化などを通じ、測定に耐えるデバイス作製の手順を確立できれば、様々な動作環境下分子の励起状態ダイナミクスを調べることができると期待される。

### 【成果一覧】

- [1] S. Miyazaki, K. Goushi, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, C. Adachi, K. Miyata<sup>†</sup>, K. Onda<sup>†</sup>, “Highly Efficient Light Harvesting of Eu(III) Complex in a Host-Guest Film by Triplet Sensitization”, *Chemical Science*, accepted (2023). DOI: 10.1039/D3SC01817B.
- [2] T. Ryu, K. Miyata, M. Saigo, Y. Shimoda, Y. Tsuchiya, H. Nakanotani, C. Adachi, K. Onda, “Solvent-dependent dual emission processes in charge-transfer excited states of phenothiazine-triphenyltriazine conformers”, *Chemical Physics Letters* 809, 140155 (2022).
- [3] L. Cui, H. Shinjo, T. Ichiki, K. Deyama, T. Harada, K. Ishibashi, T. Ehara, K. Miyata, K. Onda, Y. Hisaeda, T. Ono, “Highly Fluorescent Bipyrrrole based Tetra BF<sub>2</sub> Flag hinge Chromophores: Achieving Multicolor and Circularly Polarized Luminescence,” *Angew. Chem. Int. Ed.* 134, e202204358 (2022).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shiori Miyazaki, Kenichi Goushi, Yuichi Kitagawa, Yasuchika Hasegawa, Chihaya Adachi, Kiyoshi Miyata, Ken Onda	4. 巻 -
2. 論文標題 Highly Efficient Light Harvesting of Eu(III) Complex in a Host-Guest Film by Triplet Sensitization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3SC01817B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomohiro Ryu, Kiyoshi Miyata, Masaki Saigo, Yuushi Shimoda, Youichi Tsuchiya, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, Ken Onda	4. 巻 809
2. 論文標題 Solvent-dependent dual emission processes in charge-transfer excited states of phenothiazinetriphenyltriazine conformers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 140155
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cplett.2022.140155	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Luxia Cui, Hyuga Shinjo, Takafumi Ichiki, Koichi Deyama, Takunori Harada, Kohei Ishibashi, Takumi Ehara, Kiyoshi Miyata, Ken Onda, Yoshio Hisaeda, Toshikazu Ono	4. 巻 134
2. 論文標題 Highly Fluorescent Bipyrrrole Based Tetra BF <sub>2</sub> Flag Hinge Chromophores: Achieving Multicolor and Circularly Polarized Luminescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 e202204358
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ange.202204358	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 宮田潔志
2. 発表標題 超高速分光で追跡する有機分子/金属錯体のスピン転換過程と光機能
3. 学会等名 第10回分光イノベーションシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮田潔志
2. 発表標題 光機能性材料の理解を目指した超高速分光分析
3. 学会等名 第60回分子科学若手の会夏の学校（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shiori Miyazaki, Kiyoshi Miyata, Masaki Saigo, Fumiya Suzue, Yuichi Kitagawa, Yasuchika Hasegawa, Ken Onda
2. 発表標題 Correlation between geometry of ligands and energy transfer mechanism of Eu(III) complexes having antenna ligands
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shiori Miyazaki, Kiyoshi Miyata, Ferreira da Rosa Pedro Paulo, Fumiya Suzue, Yuichi Kitagawa, Yasuchika Hasegawa, Ken Onda
2. 発表標題 Energy transfer dynamics in luminescent Eu(III) complexes with phosphine oxide ligands
3. 学会等名 AIPP Photonics in Chemical Physics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎菜, 宮田潔志, フェレイラダローザペドロパウロ, 鈴江郁哉, 北川裕一, 合志憲一, 安達千波矢, 長谷川靖哉, 恩田健
2. 発表標題 時間分解分光を用いたホスト-ゲスト薄膜中のEu(III)錯体の高効率発光機構解明
3. 学会等名 複合系の光機能研究会 第2回 オンラインライジングスター研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎 菜, 宮田 潔志, フェレイラダローサベドロパウロ, 鈴江 郁哉, 北川 裕一, 長谷川 靖哉, 恩田 健
2. 発表標題 時間分解分光を用いたホスト-ゲスト薄膜中のEu(III)錯体の高効率発光機構解明
3. 学会等名 複合系の光機能研究会 第2回 オンラインライジングスター研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shiori Miyazaki, Kiyoshi Miyata, Ferreira da Rosa Pedro Paulo, Fumiya Suzue, Yuichi Kitagawa, Kenichi Goushi, Chihaya Adachi, Yasuchika Hasegawa, Ken Onda
2. 発表標題 Elucidation of the emission mechanism in Eu(III) complexes doped host-guest films using time-resolved spectroscopy
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮崎 菜, 宮田 潔志, フェレイラダローサベドロパウロ, 鈴江 郁哉, 北川 裕一, 長谷川 靖哉, 恩田 健
2. 発表標題 Eu(III)およびTb(III)錯体の配位子立体構造と分子内エネルギー移動機構
3. 学会等名 第37回希土類討論会
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			
英国	St. Andrews大			