

解說

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 89 (5), 149–153 (2016)

熱活性化遅延蛍光錯体ナノ結晶の作製と光学特性評価

鈴木龍樹*,†・小野寺恒信*・笠井 均*・及川英俊*

*東北大学多元物質科学研究所 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 (〒980-8577)

† Corresponding Author, E-mail: b2sm5040@mail.tagen.tohoku.ac.jp

(2015年9月2日受付, 2015年12月10日受理)

要旨

難溶性錯体をナノ結晶化する手法「ナノ固相反応法」を独自に開発し、発光性錯体 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ ナノ結晶の作製に成功した。得られた $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ ナノ結晶の蛍光極大波長は、室温においてバルク結晶よりも長波長シフトした。この挙動は、バルク結晶よりも安定な立体配座に起因するものと考察した。さらに、 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ 錯体ナノ結晶粒子の発光特性の温度依存性を検討したところ、液体窒素温度からの温度上昇にともない、蛍光極大波長の短波長シフトかつ蛍光強度の増大を観測した。ナノ結晶化による一重項励起状態と三重項励起状態間のエネルギー差および逆項間交差の制御により、遅延蛍光とリン光を基としたナノ結晶特有の光学特性を見いだした。

キーワード：有機金属錯体、ナノ結晶、熱活性化遅延蛍光、アニーリング

1. 緒 言

ナノ材料は、バルク状態とは異なる、またはバルク材料を凌駕する特性の創出を目指して盛んに研究が行われている。分子設計の自由度が高い有機物・有機金属錯体（以下：錯体）もその有力な候補である¹⁻⁹⁾。とくに、錯体は分子レベルで配位子分子と中心金属がハイブリッド化したとみなせ、光・電子、電気、磁気特性において多様な物性が発現する。しかし、錯体のナノ結晶に関する研究は難溶性が原因で作製が困難であることが多く、有機・高分子系に比べ圧倒的に少ない。そこで、われわれは、錯体ナノ結晶の新しい作製法を開発するにあたって、大きな比表面積を有する配位子分子のナノ結晶表面を活かした錯体合成に着目した。すなわち、あらかじめ「再沈法」¹⁰⁾により配位子分子をナノ結晶化した後、その分散液に金属塩を加えることで、錯体の生成とナノ結晶化を可能にする手法『ナノ相反応法』（図-1）を考案した¹¹⁾。

本手法を用いて、発光特性に興味がもたれるハロゲン架橋銅二核錯体 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ ¹²⁾ のナノ結晶化を試みた。 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ には二つの特徴的な発光特性が報告されている。一つ目は、溶液中では発光しないものの、結晶状態では有機配位子の熱振動が抑制されることで発光する凝集誘起発光である。もう一つは、昇温するほど高輝度発光を示す熱活性化遅延蛍光である。さらに、溶液状態と結晶状態では分子の立体配



〔氏名〕 すぎき りゅうじゅ
〔現職〕 東北大学多元物質科学研究所 博士3年
〔趣味〕 ベース演奏、音楽鑑賞
〔経歴〕 2014年東北大物理学研究科博士課程前期修了、同年東北大物理学研究科博士課程後期進学。現在も在学中。

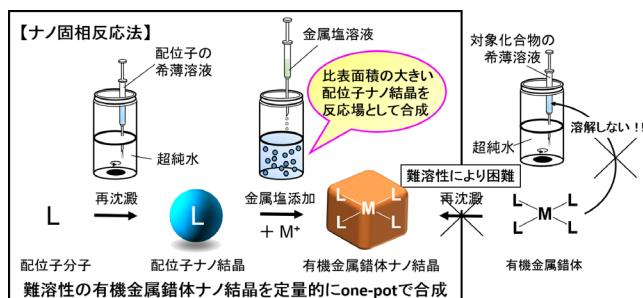


図-1 ナノ固相反応法による $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ ナノ結晶の作製

座が異なることも報告されている。

本研究では、臭素架橋銅二核錯体 $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})\text{dppb}]_2$ のナノ結晶化を行い、ナノ結晶中の分子の立体配座に着目することで、バルク結晶とは異なる新たな発光挙動の創出を試みた。

2. 実験

2.1 試料

1,2-bis(diphenylphosphino)benzene (dppb) (シグマーアルドリッヂ製), 臭化銅 (I) (和光純薬製), アセトン, アセトニトリルは市販品をそのまま使用した。水は超純水製造装置 (sartorius, arrium 611UV) で作製した比抵抗 $18.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ の精製水を使用した。

2.2 ハロゲン架橋銅二核錯体ナノ結晶の作製（ナノ固相反応法）

はじめに10 mM dppb THF溶液（200 μ L）を激しく攪拌した超純水10 mL中にマイクロシリンジを用いて一気に注入することで、dppbナノ結晶を作製した。次に、10 mM CuBrアセトニトリル溶液（200 μ L）をdppbナノ結晶分散液にマイクロシリンジを用いて滴下し、30分間攪拌を続けることで、ハロゲン架橋銅二核錯体ナノ結晶を作製した。