



Title	Study on the Energy Transfer Processes in Polynuclear Lanthanide Complexes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	大曲, 駿
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第13242号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/70108
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Shun_Omagari_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 大曲 駿

審査担当者	主査	教授	安住 和久
	副査	特任教授	喜多村 昇
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	准教授	伏見 公志

学位論文題名

Study on the Energy Transfer Processes in Polynuclear Lanthanide Complexes
(多核希土類錯体におけるエネルギー移動過程に関する研究)

希土類は発光材料として現在、照明機器、ディスプレイ、レーザー、生体プローブ、光通信機器として用いられてきた。希土類の 4f-4f 遷移は、発光波長領域が元素ごとに固定されており、色純度の高い長寿命発光を示す。希土類錯体は希土類を配位子によって光増感し、高い強度の発光を実現することができる。この特徴より、近年では希土類錯体に関する研究が盛んに行われている。中でも配位高分子やクラスターなどの多核希土類錯体は、集積構造に由来する熱耐久性、吸着特性や希土類間エネルギー移動など、単核錯体では実現できない機能化が可能と考えられ、近年注目を集めている。一方で、このような系では発光メカニズムが大幅に複雑化する。

著者は配位高分子およびクラスターにおける発光メカニズムの解明に着目した。具体的には、発光効率に影響する要因について、エネルギー移動過程（配位子-希土類間および希土類-希土類間）に注目した。本論文では、希土類間エネルギー移動に起因する本質的な失活過程（濃度消光）、希土類によるスピン軌道相互作用と光増感効率、希土類から配位子への逆エネルギー移動、および希土類間エネルギー移動を用いた逆エネルギー移動の抑制について研究を行い、高効率発光を示す希土類錯体の分子設計指針および希土類クラスターの発光材料としての有用性について検討した。

第一章では、発光の物理、希土類、ならびに多核希土類錯体の概要を紹介した。また、それらの内容を踏まえて、研究目的と本論文の構成を述べた。

第二章では、複雑な発光メカニズムの解析のために必要となる希土類発光の量子論および速度論解析に関する理論について記述した。希土類発光の量子論では、発光速度定数や希土類間エネルギー移動速度定数の理論的な導出方法を説明した。また、速度論解析で広く用いられている発光寿命の速度式は特殊例であり、より一般化した速度式を用いなければ多核希土類錯体のような複雑な系を正しく解析できないことを明らかにした。

第三章では、希土類間エネルギー移動による濃度消光を配位高分子において検討した。濃度消光のメカニズムはこれまで希土類添加セラミックスで盛んに研究されてきた。この議論を配位高分子に適用し、配位高分子の理論および実験の寿命を比較することで、特殊かつ影響の弱いメカニズムであることを特定した。よって、多核希土類錯体はエネルギー移動が生じる場合でも高効率発光を示す機能性材料となり得ることを述べた。

第四章では、希土類固有のスピン軌道相互作用による増感効率への影響を検討した。具体的には、希土類クラスターにおいて複数種類の希土類を混合し、配位子から希土類へのエネルギー移動効率を発光スペクトルより判断した。その結果、本来有利に働くと考えられてきたスピン軌道相互作用が、実際は配位子内の光化学過程をいくつか変化させ、有利にも不利にも働く効果であることを明らかにした。また、希土類クラスターではこのスピン軌道相互作用を調節できることも述べた。

第五章では、希土類クラスターを用いて希土類から配位子への逆エネルギー移動のメカニズムを検討した。逆エネルギー移動速度は配位子と希土類の励起状態のエネルギー差に依存すると考えられてきたが、異なる配位子を用いたクラスターの発光寿命を比較すると、エネルギー差と傾向が一致しなかった。そこで、アレニウス解析によりエネルギー移動速度には活性化障壁と頻度因子も重要なパラメーターであることを明らかにした。

第六章では、希土類間エネルギー移動を用いた逆エネルギー移動の抑制について記述した。本来、逆エネルギー移動は配位子の励起状態のエネルギーを上げることでしか回避できないと考えられてき

たが、ここでは希土類間エネルギー移動が逆エネルギー移動を抑制できることを明らかにした。これによって、逆エネルギー移動を抑制するための新規で画期的な方法を提示し、それを実現できる希土類クラスターの有用性も述べた。

第七章では、第二章から第六章までを総括した。また、本論文で記述されている研究を起点とした、発光性希土類錯体の分野および光科学技術における今後の展望について述べた。

これを要するに、著者は高効率発光を示す希土類錯体の創成のための設計指針を示し、またこれまで有用性について議論されてこなかった希土類クラスターが高効率発光を示す機能性材料となり得ることを明らかにした。本研究によって、機能性発光性材料として新たな材料候補を挙げることでこの分野において新しい展開をもたらし、光科学技術の進展に大きく貢献すると考えられる。

よって著者は、北海道大学の博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。