



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study on the Excited States and Emission Mechanisms of Metal Complexes with Multiple-Emissions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	蝦名, 昌徳
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13668号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74134
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Masanori_Ebina_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 蝦名 昌徳

審査担当者	主査	教授	加藤 昌子
	副査	教授	武次 徹也
	副査	教授	前田 理
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	助教	岩佐 豪

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on the Excited States and Emission Mechanisms of Metal Complexes with Multiple-Emissions
(多重発光を示す金属錯体の励起状態と発光機構に関する理論的研究)

本学位論文は、多重発光を示す新規金属錯体の開発に向け、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) による理論計算に基づき、異なる二つの要因による多重発光を示す金属錯体を対象に励起状態や発光機構の解明を目指した理論研究であり、四章で構成される。

第一章の General Introduction では、金属錯体の電子励起状態と多重発光について説明している。多重発光を示す有機化合物は白色光を目指した有機 EL 材料などさまざまな応用が期待され、一方金属錯体では蛍光だけでなくリン光を示すことからその利点を生かした応用が考えられているが、多重発光を示す金属錯体の開発にはまだ検討の余地があり、本学位論文では、多重発光を示す金属錯体の分子設計に向け、励起状態や発光機構、金属原子の役割についての理解を深めることが目的であることを述べている。さらに理論計算の手法である密度汎関数法、時間依存密度汎関数法についての説明を与えている。

第二章では、Kasha 則に従わない機構により多重発光を示す、金-チオール錯体で保護された金 25 量体クラスターに対し、理論計算に基づき電子励起状態と発光機構の解明を行っている。実験から、表面保護配位子の存在に関わらず金 25 量体クラスターの発光は主に 3 種類に分類され、金クラスター内の sp-d バンド間遷移と sp バンド内遷移による機構、または金クラスターの Au₁₃ コアと表面保護配位子の部分のそれぞれが関与した機構が提案されているが、全ての発光機構については明らかにはなっていなかった。本学位論文では、高い励起状態を含めたポテンシャル曲面の計算を行い、S₇ 状態からの発光が多重発光に関与することを見出し、励起状態のポテンシャル曲面を含め詳細な解析を行っている。金 25 量体クラスターについてはこの構造からの発光が示唆されたことから、多重発光を示す金属錯体の条件としては、異なる励起状態を作り出すことが重要であると結論づけている。

第三章では、最低励起状態で複数の安定構造が発光に関与して多重発光を示すケースとして、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) が関与する金属錯体を対象に理論研究を行っている。実験的に ESIPT 由来の発光を示す遷移金属錯体としては報告件数がわずかであるが、ここでは固体状態で ESIPT 由来の多重発光を示す Zn²⁺ に hqxc 配位子 2 分子、DMSO が 2 分子配位した六配位八面体型の亜鉛錯体を対象としている。hqxcH 配位子単体だけでは ESIPT 由来の発光を示さないことも知られていたが、これは単体では Lactam 体である一方、Zn 錯体では Enol 体へと構造が変化しており、この構造変化が ESIPT 由来の発光に重要であることを詳細な理論計算により明らかにした。Zn 錯体の励起状態ではプロトン移動による異性化した安定構造を複数見出し、これらが多重発光を示すことを明らかにした。これらの結果に基づき、ESIPT 由来の異性化反応を起こしつつ配位子由来の発光を引き起こす配位子を用いれば、多重発光を示す金属錯体を設計できることを提案している。

第四章では、本研究によって得られた知見を総括するとともに、多重発光を示す新規金属錯体の開発に向けた設計指針について述べている。

これを要するに、著者は、理論計算に基づき、二つの異なる要因による金属錯体の多重発光について電子励起状態や発光機構を調べ、微視的機構を明らかにしている。本研究によって得られた知見は、多重発光を示す新規金属錯体の分子設計の指針として役立つことが期待される。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。