

銅(I) イソシアニド錯体における発光特性の温度依存性

Temperature dependences of photoluminescent properties

in copper(I) complexes with an isocyaide ligand

城西大理¹ ○(M1)南山 知花¹, (B)高澤 頼昌¹, 阪田 知巳¹Josai Univ.¹, °Chika Nanzan¹, Yorimasa Takazawa¹, Tomomi Sakata¹

E-mail: gcm1805@josai.ac.jp

【序】我々の研究室では、1,4-フェニレンジイソシアニド (PDI) を配位子とする Cu-C 結合に着目した銅 (I) 錯体について検討を行っている。本稿では $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PDI})_2]$ の発光特性と発光メカニズムについて報告する。

【実験と結果】既報の手法を用いて合成した白色粉末の $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PDI})_2]$ 錯体について 295 K 及び 77 K 下で波長 350 nm の UV 照射を行うと、淡青色発光 (Fig. 1(a)) 及び緑色発光 (Fig. 1(b)) を示した^[1]。一方、白色粉末の $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PDI})_2]$ 錯体の発光も同様に青緑色 (Fig. 2(a)) 及び緑色 (Fig. 2(b)) を示した。また $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PDI})_2]$ 錯体については、 $1/\lambda_{\text{max}}$ vs $1/T$ プロットにおける室温から 215 K 付近までの線形的減少挙動より、双極子-双極子相互作用に基づくエキシマー発光であることが分かっている。そこで、 $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PDI})_2]$ 錯体についても同様に、発光特性の温度依存性を検討した結果、室温から 209 K 付近までの温度領域ではエキシマー発光であることが確認できた。TD-DFT 計算から、 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PDI})_2]$ 錯体の発光はヨウ素から PDI への電荷移動 [XLCT] 状態に由来するのに対して、 $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PDI})_2]$ 錯体は 臭素と銅の両方から PDI への電荷移動 [(X+M)LCT] 状態由来で、且つ、MLCT 成分においては $d_{xz}\sigma-\pi^*$ 遷移を主とした発光であることが分かった。

【参考文献】[1] 早川, 他, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 5p-PA2-29

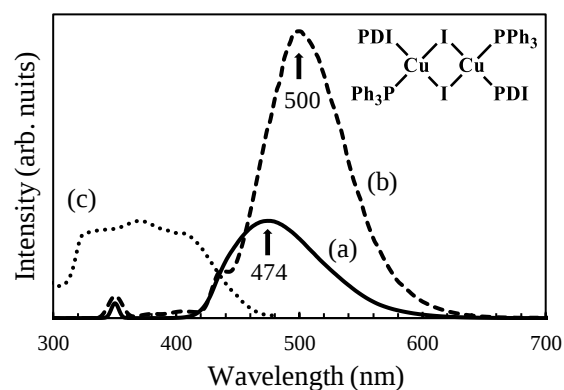


Fig. 1 Emission spectra at (a) 295 K, (b) 77 K, and excitation spectrum (c) of $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PDI})_2]$.

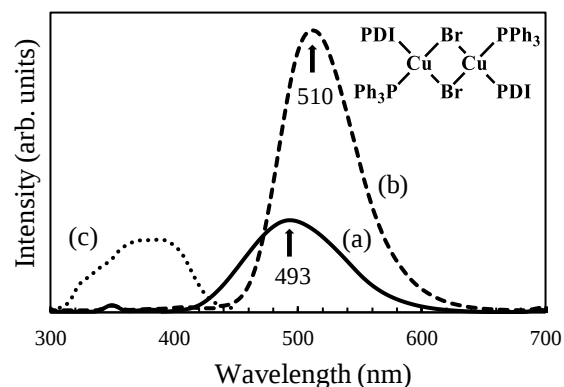


Fig. 2 Emission spectra at (a) 295 K, (b) 77 K, and excitation spectrum (c) of $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PDI})_2]$.

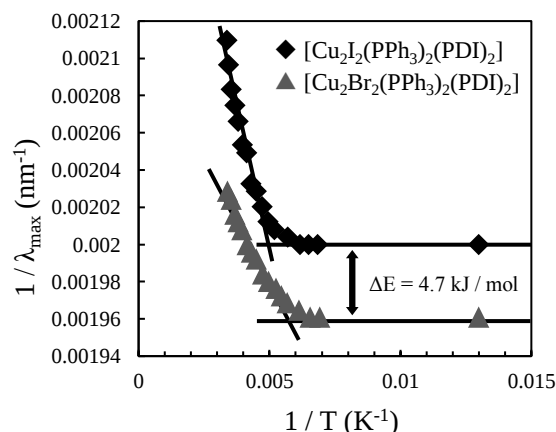


Fig. 3 Temperature dependences of λ_{max} for $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PDI})_2]$ and $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PDI})_2]$ powders.