

補足資料 リン光

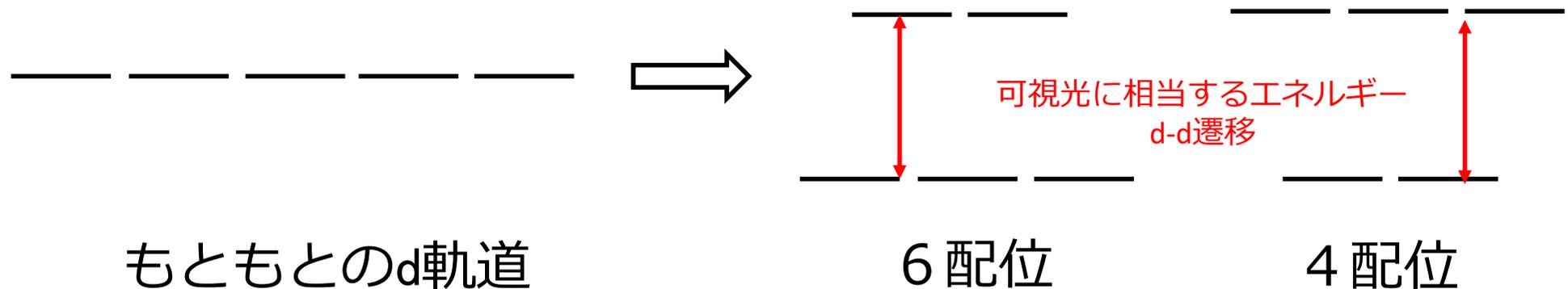
遷移金属錯体(金属d電子)を用いた蛍光・りん光物質

- ① 遷移金属錯体 (多くは5d金属)
- ② ランタノイド錯体 (4f 電子)

① 遷移金属錯体のd軌道

d軌道は元々は5つとも同じエネルギー

配位子が付くと、いくつかの異なるエネルギーに分裂



ただし、同じ種類の軌道間の遷移は禁制

補足資料 リン光

金属錯体の発光（電子移動については、別途学習します）

中心金属から配位子への電子移動（Metal-to-Ligand Charge Transfer : **MLCT**）

配位子から中心金属への電子移動（Ligand-to-Metal Charge Transfer : **LMCT**）

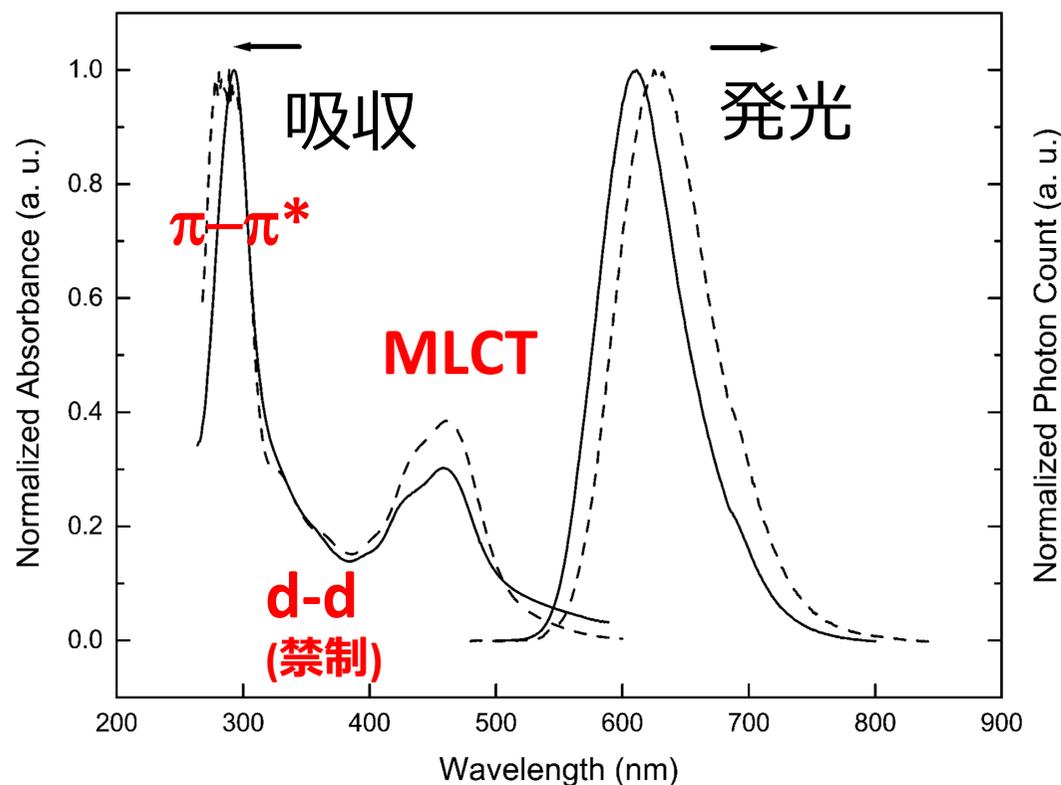
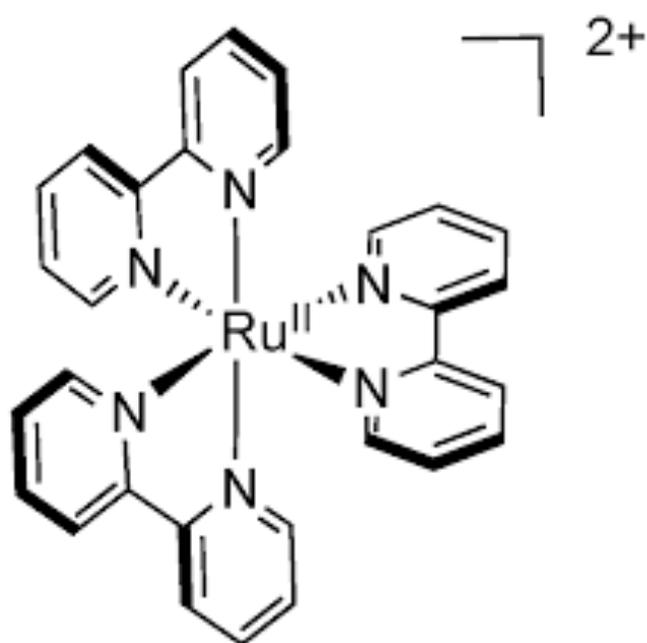
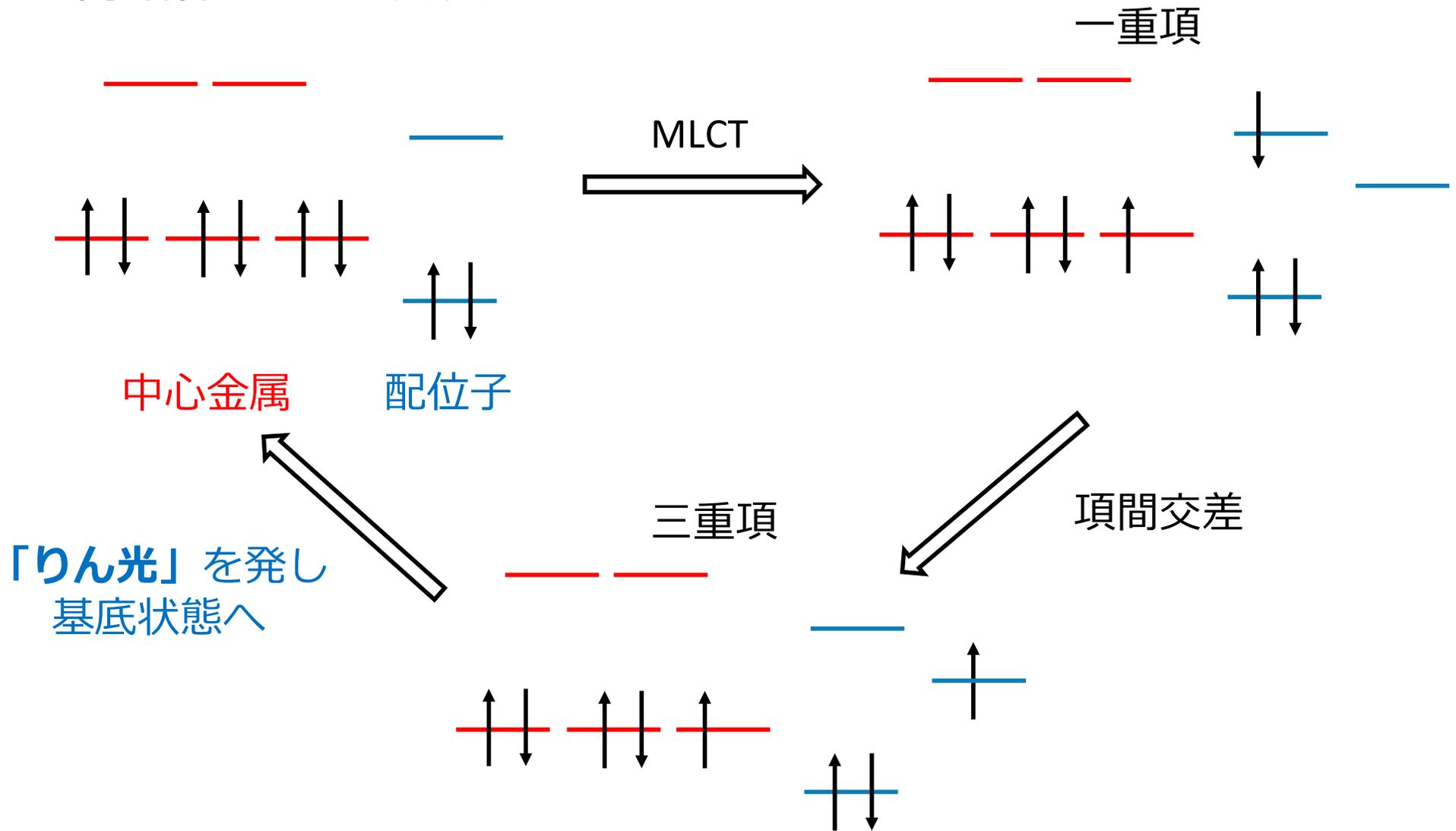


Fig. 1 UV/VIS absorption and PL spectra of [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ in a 17-nm thin film sample (solid lines) and in an acetonitrile solution (dashed lines).

Phys. Chem. Chem. Phys. **2003**, *5*, 2706.

補足資料 リン光

金属錯体のMLCT発光



重原子効果 (項間交差を起きやすくする)

3d Mn, Fe, Co錯体よりも 5d Re, Os, Ir錯体の方がよく光る

ランタノイド系錯体 (f 電子)

元素	原子番号	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	
Ar	18	2	2	6	2	6										
Sc	21	Ar core					1	2								
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6							
Y	39	Kr core								1		2				
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			
La	57	Xe core											Xe core	1	2	
Ce	58	Xe core										1	Xe core	1	2	
Pr	59	Xe core										3	Xe core		2	
Nd	60	Xe core										4	Xe core		2	
Pm	61	Xe core										5	Xe core		2	
Sm	62	Xe core										6	Xe core		2	
Eu	63	Xe core										7	Xe core		2	
Gd	64	Xe core										7	Xe core	1	2	
Tb	65	Xe core										9	Xe core		2	
Dy	66	Xe core										10	Xe core		2	
Ho	67	Xe core										11	Xe core		2	
Er	68	Xe core										12	Xe core		2	
Tm	69	Xe core										13	Xe core		2	
Yb	70	Xe core										14	Xe core		2	
Lu	71	Xe core										14	Xe core	1	2	

4fは内核の軌道：4fの外に、5s、5p、5d、6sが存在

4fは隣接原子とは相互作用が小さく、孤立している。
→ 錯体になっても、電子状態は、孤立原子に近い

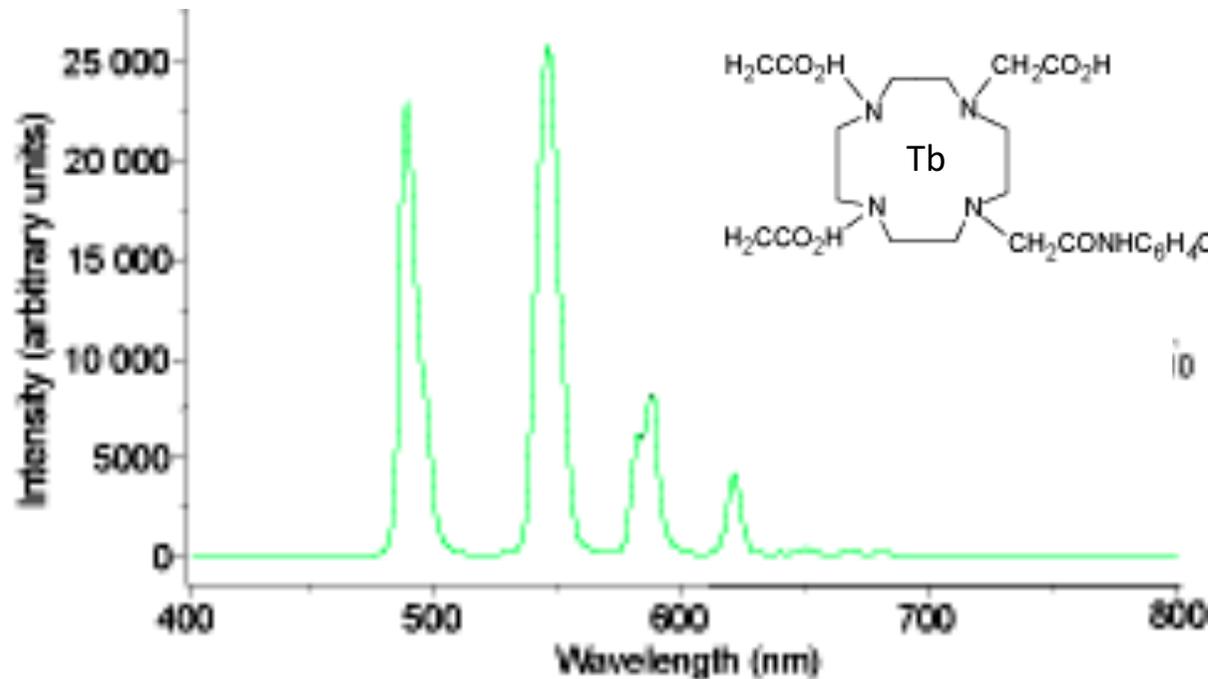
補足資料 リン光

d電子系：d電子による吸収・発光 → 配位子の影響 大

f電子系：吸収・発光 → 配位子の影響を受けにくい

長所 → 発光波長の線幅が細い（単色光が出やすい）

短所 → MLCTが使えない。f-f遷移を使う必要があるが禁制（吸収効率が低いいため、効果的に光らせられない）



補足資料 リン光

アンテナ効果を使う

- ① 発光中心のランタノイドの周りに、 π 系のユニット配置して、 π 系を励起（高効率）
- ② f 電子系にエネルギーが移動
- ③ 励起状態のf 電子が「りん光」を出す

