

ランタノイド発光材料の消光経路の データベース化と発光特性を決定する因子の抽出

○畑中 美穂^{1,2}

¹近大理工, ²JST さきがけ

hatanaka@chem.kindai.ac.jp

ランタノイド(Ln)化合物は、発光素子や発光センサーなど、幅広い分野で用いられており、その発光・消光過程は、一般に図 1 に示す Jablonski ダイアグラムによって説明されている。まず(1)配位子が吸光し、(2)配位子の三重項(T1)状態へ緩和した後、(3)励起エネルギー移動(EET)により、Ln の発光準位に至る。ここで、Ln の発光寿命は比較的長い為、(5)逆向きの EET や(6)配位子の T1 状態から基底状態(S0)への緩和が起こるための“ポテンシャルエネルギー曲面(PES)の交差領域”が、十分に低エネルギー領域にあれば、消光過程が進行する。つまり、2 つの PES の交差点が、消光の遷移状態のような役割を果たしている。そのため、発光強度の変化から周囲環境を測定する発光センサーの機能をチューニングする場合、これらの交差点における分子構造とエネルギーを制御すれば良い。しかし、Ln 化合物の発光特性や励起状態計算は、小分子であっても非常に難しいため、実在する発光センサーの分子について、理論計算を用いて PES の交差点の探索をすることは、実質不可能な状態であった。

本研究では、この問題を解決するため、Ln の 4f 電子の特徴を利用した近似(エネルギーシフト法)を用いる。^[1] Ln³⁺の開殻 4f 電子は、閉殻 5s・5p 電子に外側から遮蔽されるため、周囲環境の影響を受けにくい。そのため、4f 軌道内の電子遷移による励起状態は、基底状態の PES とほぼ同じ形状の PES を持ち、その励起エネルギーは周囲環境に依存せず、ほぼ一定値を持つ。^[2] そこで、Ln³⁺の励起状態の PES を、基底状態の PES を元に、励起エネルギー(実験値)の分だけ高エネルギー側にシフトさせることで近似的に記述する。この近似と開殻 4f 電子を露わに計算しない有効内殻ポテンシャル(RECP)^[3]を組み合わせれば、図 1 の 2 種の PES の交差点に関わる電子状態は、全て S0、又は T1 状態で表現できるため、簡便な基底状態の計算方法を用いて求めることが可能となる。

これまで、エネルギーシフト法を用いることで、β-ジケトン型配位子を持つ Tb³⁺錯体や、Tb³⁺・Eu³⁺を含む高分子の発光強度の温度依存性の機構を定性的に説明することに成功していた。^[1,4] そこで、本研究では、様々なβ-ジケトン誘導体を配位子に持つ Ln³⁺錯体について、前述の 2 種の交差点における分子構造やエネルギーを、エネルギーシフト法を用いて求め、データベース化する。これを元に、交差点のエネルギーと関連する因子を抽出することで、効率的な配位子設計を行う。例えば、C_{2v} 対称性を持つβ-ジケトン型配位子に限れば、S0 と T1 の交差点のエネルギーが、T1 状態におけるジケトン部分のスピンドensityと高い相関を持つことが明らかになった。発表では、より多様な配位子に対して、交差点のエネルギーを説明できる因子について報告する。

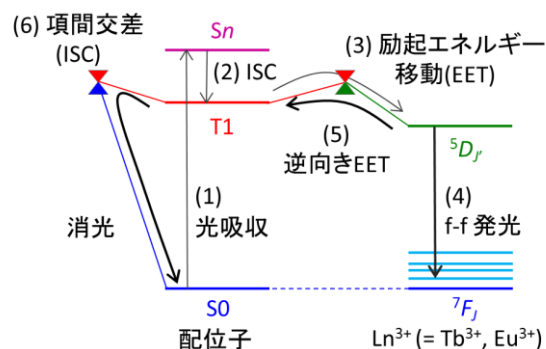


図 1 : Ln³⁺化合物の発光・消光過程

【参考文献】

- [1] M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4184 (2014).
 [2] M. Hatanaka, S. Yabushita, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12615 (2009).
 [3] (i) M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **75**, 173 (1989). (ii) M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **85**, 441 (1993).
 [4] M. Hatanaka, Y. Hirai, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Morokuma, *submitted*.