

常に難しい。計算コストの高い *ab initio* 計算を回避しながら、発光・消光に関わる状態の PES を簡便に記述する方法はないだろうか？ここで、4f 電子の特徴に着目する。Ln³⁺の 4f 電子は外側から閉殻 5s・5p 電子に囲まれているため、周囲環境の影響をほとんど受けない。このため、4f^N励起状態のエネルギー準位は、系に依存せずほぼ一定となる。また、4f^N状態は、励起状態であっても、4f^N基底状態とほぼ同じ形状の PES を持つ。² (ただし 4f^{N-1}5d や LMCT 状態の混入が多くなる高励起状態を除く) つまり、4f^N励起状態(S0, ⁵D₄)の PES は、4f^N基底状態(S0, ⁷F₆)の PES に“エネルギーシフト値Δ”を加えることで記述できると考えられる。(図 1b) (S0, ⁵D₄) = (S0, ⁷F₆) + Δ) このことにより、求めるべき 3 つの状態(図 1b)は、全て Tb³⁺が ⁷F₆基底状態をとることになる。ここで、Tb³⁺の 4f⁸電子を有効内殻ポテンシャル(ECP)に含めれば、3 つの状態は、一、三重項基底状態で表されることになるため、簡便な基底状態計算法で記述できることとなる。

この方法を用いて、3 種の Tb³⁺錯体の発光強度温度依存性¹について調べた。Tb(X)₃(H₂O)₂の配位子としてヘキサフルオロアセチルアセトン (X = hfa)やアセチルアセトン(X = acac)を用いると、温度上昇に伴い発光強度が小さくなる。また、その強度の温度依存性は、hfaの方が acac よりも敏感である。反対に、配位子として硝酸イオン(X = NO₃⁻)を用いると、温度上昇に伴い発光強度がわずかに強くなる。この振る舞いの違いの原因を調べるため、上記の方法を適用した。一、三重項状態の計算には、B3LYP-D3法を用い、局所安定構造・交差点の構造最適化には GRRM プログラムを用いた。エネルギーシフト値Δは⁵D₄状態のエネルギー準位の実験値(58.6 kcal/mol)¹を用いた。

その結果、X = hfa, acac の場合、EET (5b)における交差点の構造・エネルギーが(T1, ⁷F₆)の局所安定構造と非常に近く、ISC (5c)における交差点のエネルギーが高い。そのため、ISC が(S0, ⁵D₄)から(S0, ⁷F₆)への無輻射遷移における律速段階であると分かった。これに対し、X = NO₃⁻の場合、上記の 2 つとは異なり、ISC にお

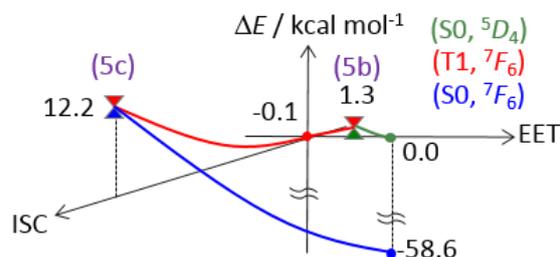


図 2. Tb(hfa)₃(H₂O)₂ の PES

ける交差点よりも、EET 及び逆 EET における交差点のエネルギーが高い。このことから、発光強度の温度依存性の違いは以下のように説明できる。X = hfa, acac の場合、配位子から Tb³⁺への EET は、ほぼ反応障壁がなく、Tb³⁺励起状態からの無輻射遷移の過程では、ISC の段階において、それぞれ 12.2, 15.6 kcal/mol の反応障壁が存在する。このため、温度上昇に伴い、ISC の反応速度のみが増加し、発光強度が小さくなる。また、acac よりも hfa の方が低い反応障壁を持つため、その変化率が大きくなる。これに対し、X = NO₃⁻の場合、配位子から Tb³⁺への EET において 14.4 kcal/mol の反応障壁が存在する。そのため、温度上昇に伴い、EET 速度が増加し、発光強度が大きくなる。³ このように、エネルギーシフト値を用いた近似を用いることで、3 つの Tb³⁺錯体の発光強度の温度依存性を定性的に説明することに成功した。

【参考文献】 (1) S. Katagiri, et al, *Chem. Lett.* **33**, 1438 (2004).; K. Miyata, et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 6413 (2013). (2) Y. Hasegawa, et al. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* **5**, 183 (2004). (3) M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* (Submitted).