ランタノイドの発光を用いた感温センサーにおける 励起エネルギー移動に関する理論的研究 (京大福井謙一研究セ)○畑中 美穂,諸熊 奎治

Theoretical study of excitation energy transfer in thermo-sensitive lanthanide luminescence probes (FIFC, Kyoto Univ.) OMiho Hatanaka, Keiji Morokuma

ランタノイド錯体は、4f^v状態間の遷移(f-f遷移)を利用した発光材料として広く用いられて おり、特に近年、Tb³⁺の緑色発光や Eu³⁺の赤色発光の強度が温度によって変化する現象を利 用した"感温センサー"が注目を集めている。1この現象の簡単な機構を Tb3+錯体を例に説明す る。(図 1a) まず、光吸収によって(1)配位子内励起が起こり、続いて (2)配位子の三重項(T1) 状態への項間交差(ISC)、(3)配位子のT1からLnの4f^v励起状態(⁵D₁)への励起エネルギー移動 (EET)、(4)⁵D₁から最安定五重項⁵D₄への内部転換が起きた後に、(5a)⁵D₄から⁷F₁へのf-f遷移 による緑色発光が見られる。ここで、⁵D₄→⁷F_Jのf-f発光はスピン・パリティ共に禁制である ため、発光寿命が長い。そのため、(5b)の逆 EET や、(5c)の配位子内の ISC におけるポテンシ ャルの交差点が十分に低いエネルギー領域にある場合、無輻射遷移により基底状態に緩和す る。つまり、発光強度が弱くなる。(5a)の発光の速度は温度に依存しないのに対し、(5b),(5c) の過程は、交差点が反応障壁を決める役割をするために、温度の上昇と共に、反応速度が増 加する。そのため、適切な温度センサーの設計には、T1のエネルギー準位と、(5b), (5c)の交 差点のエネルギーを制御することが必要となる。従来の研究では、配位子のT1状態のエネル ギー準位と Tb³⁺の ⁵D4 準位(実験値)を比較することで、適切な配位子を探すという試みはされ てきたものの、T1 状態のエネルギーだけでは、温度に対する発光強度依存性は説明できず、 理論計算による交差点の探索が求められていた。



図 1. Tb³⁺錯体の発光・消光過程(a)と、そのポテンシャル曲線(PES)の形状(b) ただし、(Sn,^SL_J)の Sn 及び ^SL_Jは、配位子と Tb³⁺の電子状態をそれぞれ表す

しかし、この交差点を ab initio 計算により求めることは、計算コストが高すぎるため、非

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^v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^v状態は、励起 状態であっても、4f^v基底状態とほぼ同じ形状の PES を持つ。² (ただし 4f^{v-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^v励起状態(S0, ⁵D₄)の PES は、4f^v基底状態(S0, ⁷F₆)の PES に"エネルギーシフト値A"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 ${}^{5}D_{4}$ 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(T1,⁷ F_6)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, 5D_4)から(S0, 7F_6)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





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 $障壁を持つため、その変化率が大きくなる。これに対し、<math>X = NO_3$ -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).