

ランタノイドの錯体の発光収率に関する理論的研究

(近大理工) ○畑中 美穂

Theoretical study of the photoluminescence quantum yield of lanthanide complexes

(Kinki Univ.) ○Miho Hatanaka

ランタノイド(Ln)発光センサー

ランタノイド(Ln)化合物は、 $4f^N$ 準位間の電子遷移(f-f 遷移)による発光を示し、その発光波長は周囲環境にほとんど依存しないという他の化合物にはない特徴を持つため、この特徴を活かした様々な発光材料が報告されている。特に、環境変化・分子認識・化学反応により、発光強度(または発光の量子収率)や発光の ON/OFF が変わる「発光センサー」は、近年注目を集めており、生体内プローブや温度センサーなど様々な分野で応用されている。このように Ln 発光センサーは実験的には広く用いられているものの、Ln 化合物の励起状態の計算が困難であるため、理論化学による機構解明や分子設計はほとんど行われていない状態であった。

Ln 化合物の発光・消光過程

初めに、理論化学計算を用いて、Ln 化合物の発光センサーとしての性能を評価するためには、どこに着目をすれば良いかを説明する。図 1 に示すのは、一般的な Ln^{3+} 化合物の発光・消光過程である。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^{3+} の $4f^N$ 励起状態への励起エネルギー移動(EET)の後、(4) Ln^{3+} の f-f 遷移による発光が起こる。ここで、f-f 遷移はパリティ禁制遷移であるため、発光寿命が長い。そのため、(5a)の逆向き EET や、(5b)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。

例えば Ln^{3+} の発光強度が温度に依存する温度センサー¹⁾に着目すると、(4)の f-f 発光の速度は温度に依存しないのに対し、(5a), (5b)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、(5a), (5b)の交差点のエネルギーを制御することが必要となる。

Ln 錯体の励起状態をどう取り扱うか?

(5a)(5b)の交差点の計算には、Ln 化合物の励起状態計

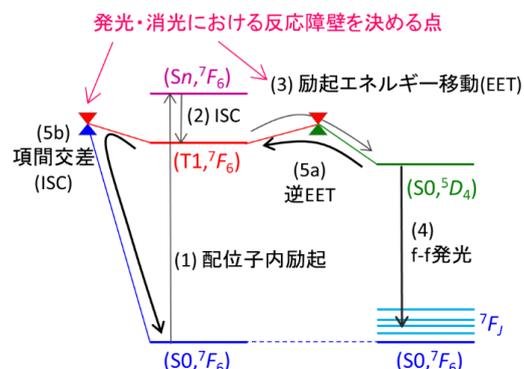
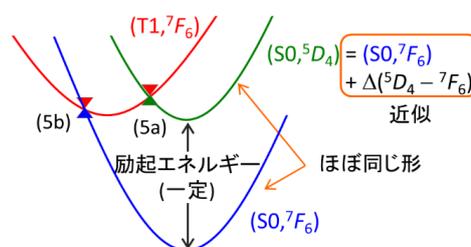
図 1. $\text{Ln}^{3+}(\text{Tb}^{3+})$ 錯体の発光・消光過程

図 2. エネルギーシフト法の概略

算が不可欠であるが、前述の通り非常に難しいという問題があった。そこでこの状況を打開するために、Ln 化合物の煩雑な励起状態計算を完全に回避し、密度汎関数法のような簡便な基底状態の計算だけを用いて、発光・消光に関わる基底・励起状態のポテンシャル局面(PES)を記述する近似法「エネルギーシフト法」を提案した。^[2] ポイントは、Ln³⁺の特殊な電子状態にある。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 状態の PES の形は、4f 軌道への電子配置が異なっても、ほとんど変わらない。つまり、4f^N 励起状態の PES は、図 2 に示すように 4f^N 基底状態の PES に励起エネルギー(実験値)Δの分だけシフトさせることで近似的に記述できる。このことにより、着目する 3 つの状態における Ln³⁺部分の電子状態は、全て基底状態になる。そのため、Ln³⁺の 4f^N 電子を有効内殻ポテンシャルに含めれば、3 つの状態は全て 1、3 重項の基底状態の計算で求めることが可能となる。

提案した近似法の応用例

この方法を利用することで、Tb³⁺錯体の発光強度の温度に対する変化率が、Tb³⁺周りの配位子によって異なる^[3]理由を明らかにすることに成功した。図 3 に示すのは、発光強度の温度に対する変化率が異なる Tb³⁺錯体である。図 3(a)(b)のβ-ジケトン型配位子を持つ Tb³⁺錯体では、発光強度が温度の上昇に伴い減少する。これに対し、図 3(c)に示す硝酸イオンを配位子に持つ Tb³⁺錯体の場合、発光強度が温度上昇に伴い僅かに増加する。この理由を明らかにするため、図 2 に示される局所安定構造とポテンシャル交差点を調べたところ、図 3(a)(b)の錯体では消光過程にのみ反応障壁があり、律速段階は(5b)の配位子内の ISC であった。これに対し(c)の錯体では、発光過程に反応障壁があることがわかった。

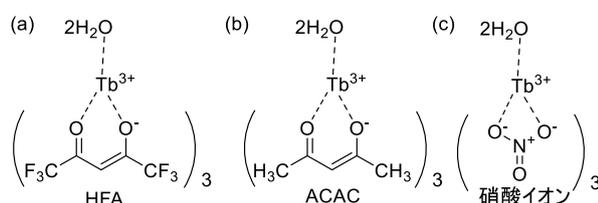


図 3. 3 種の異なる配位子を持つ Tb³⁺錯体^[3]

分子設計指針の構築を目指して

これらの情報から、発光強度の温度依存性について定性的に説明することはできた。^[2] しかし、温度に対する感度がより高い(または低い)センサーを作るための分子設計の指針は未だ得られていない。そこで、本研究では側鎖の異なるβ-ジケトン型配位子を持つ Ln³⁺錯体について、図 2 に示される局所安定構造とポテンシャル交差点を調べることで、側鎖と発光・消光特性の関係を明らかにすることを目指す。着目するβ-ジケトン型配位子の一例を図 4 に示す。発表では、どのような物理量が発光・消光特性(またはポテンシャル交差点の安定性)と強い相関を持つか議論する。

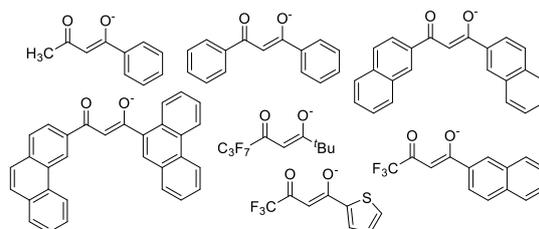


図 4. 着目するβ-ジケトン型配位子

【参考文献】 [1] X. Wang, et al, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7834 (2013). [2] M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4184 (2014). [3] S. Katagiri, et al, *Chem. Lett.* **33**, 1438 (2004).