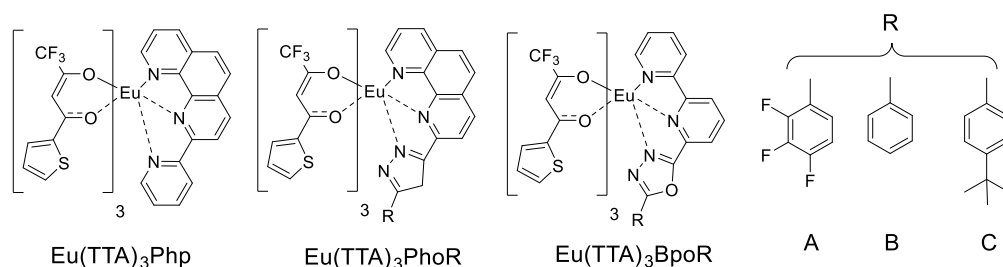


## Theoretical study of the quenching process of the lanthanide luminescent materials

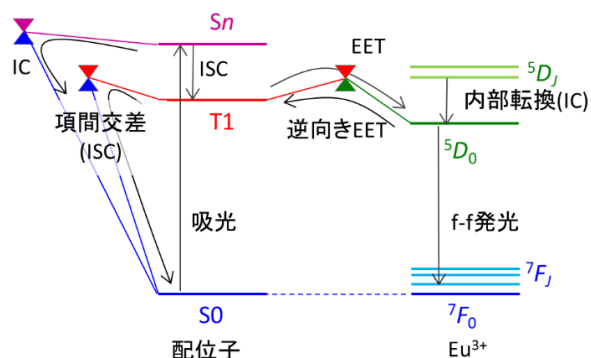
(Kindai Univ・JST PRESTO) ○Miho Hatanaka

【序】有機 EL の赤色発光材料の一つに、 $\beta$ -ジケトン型配位子 TTA(2-theonyltri-fluoroacetone) を持つ  $\text{Eu}^{3+}$  錯体がある。この赤色発光は、 $\text{Eu}^{3+}$  の  $4f^6$  準位間(主に  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ )の電子遷移(f-f 遷移)に起因する。一般に、f-f 遷移の発光波長は周囲環境や配位子の種類に依存しないため、様々な配位子を持つ  $\text{Eu}^{3+}$  錯体が報告されている。 $\text{Eu}^{3+}$  錯体は通常 8~9 配位の錯体を形成するため、多くの場合、 $\beta$ -ジケトン型配位子以外の補助配位子を含む。例えば、図 1 に示すようなフェナントロリンやビピリジン誘導体を補助配位子として含む場合、補助配位子の種類によって、発光の量子収率が変わることが報告されている。<sup>[1]</sup>

図 1: 本研究で着目した  $\text{Eu}^{3+}$  錯体

補助配位子によって発光量子収率が変わる理由を明らかにし、より発光量子収率の高い配位子の設計をするためには、発光・消光の機構を明らかにする必要がある。ここで、 $\text{Eu}^{3+}$  錯体の発光・消光過程を、図 2 を用いて簡単に説明する。はじめに配位子が吸光して一重項励起状態( $S_n$ )に至り、配位子の三重項( $T_1$ )状態へ緩和した後、励起エネルギー移動(EET)により、 $\text{Eu}^{3+}$  の発光準位  $^5D_0$  に至る。ここで、 $\text{Eu}^{3+}$  の発光寿命は比較的長いため、逆向きの EET や配位子の  $T_1$  状態から基底状態( $S_0$ )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、消光の反応障壁を決める因子となっている。そこで、本研究では図 1 の  $\text{Eu}^{3+}$  錯体について、励起状態やそこから交差点へ至る構造変化を調べることで、発光量子収率が補助配位子によって変化する理由を明らかにする。

【計算】図 2 に示す励起状態を *ab initio* 計算を用いて求めることは困難である。何故ならば、Eu は重原子であるため、相対論的効果を

図 2:  $\text{Eu}^{3+}$  化合物の発光・消光過程

露わに考慮する必要があるだけでなく、 $\text{Eu}^{3+}$ の4f軌道がほとんど縮退しているために、電子相関の効果も露わに考慮する必要があるためである。これらの問題を回避するため、 $\text{Eu}^{3+}$ の励起状態 $^5\text{D}_0$ のPESを近似的に記述する「エネルギーシフト法」を用いる。<sup>[2]</sup>  $\text{Eu}^{3+}$ 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。そのため、4f<sup>6</sup>励起状態のエネルギー準位は、系に依存せずほぼ一定で、励起状態 $^5\text{D}_0$ のPESの形状は、基底状態 $^7\text{F}_0$ とほとんど変わらない。つまり、励起状態 $^5\text{D}_0$ のPESは、基底状態 $^7\text{F}_0$ のPESを励起エネルギー $\Delta E$  ( $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ )の実験値の分だけシフトさせることで記述できる。この近似と、相対論的有効内殻ポテンシャル(RECP)<sup>[3]</sup>を組み合わせれば、求めるべきPESは全て、一重項または三重項状態の計算で求めることが可能になる。エネルギーシフト法を利用した計算には、B3LYP-D3法及びBHLYP法を用い、 $\text{Eu}^{3+}$ は $1s^2 \cdots 4f^6$ を露わに考慮しないLarge core RECP<sup>[3]</sup>を、他の原子はcc-pVDZを用いて記述した。

【結果・考察】まず、図1に示す $\text{Eu}^{3+}$ 錯体、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})$  (L=PhoA, PhoB, PhoC, BpoA, BpoB, BpoC)の励起状態を調べたところ、T1状態は、3つのTTAのうち1つに励起が局在化した状態であり、励起エネルギーは補助配位子に依存せず、ほぼ一定であった。また、基底状態とT1状態の交差点においては、TTAのCO結合が分子平面から大きく折れ曲がる構造をしており、交差点のエネルギーも補助配位子には依存しなかった。

補助配位子(L)の上に励起が局在化している三重項状態について調べたところ、L=BpoAの場合、TTAに励起が局在化している三重項状態よりも3.0 kcal/mol高エネルギー領域にあった。そこで、補助配位子に励起が局在化している励起状態について詳しく調べるため、補助配位子Lを $\text{Na}^+$ に配位させたモデル錯体( $\text{Na}^+\text{L}$ )について検討した。その結果、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 錯体の発光量子収率の実験値が大きい補助配位子Lほど、 $\text{Na}^+\text{L}$ モデル錯体におけるT1やS1の安定構造のエネルギーが低かった。また、 $\text{Na}^+\text{L}$ モデル錯体のS0/T1の交差点や、S0/S1の交差点では、いずれの補助配位子Lの場合も、オキサジアゾール環が大きく折れ曲がる構造をしており、そのエネルギーは、補助配位子Lに依存せず、ほぼ一定であった。このことから、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 錯体の発光量子収率がLによって異なる理由は、以下のように説明できる。 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 錯体は、光吸収によって、TTAだけでなく、補助配位子Lも励起する。この補助配位子Lの励起状態のエネルギーが低いものほど、励起状態から交差点までのエネルギー差、つまり消光の反応障壁が大きくなるので、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 錯体の発光量子収率が大きくなるという現象が起こる。以上のことから、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{L}$ 錯体の発光量子収率を高くするためには、補助配位子Lの三重項状態のエネルギーが低いものを用いればよいと分かった。

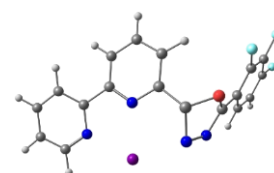


図3 :  $\text{Na}^+(\text{BpoA})$ のS0/T1交差点における構

#### 【参考文献】

- [1] Z. Chen, F. Ding, F. Hao, M. Guan, Z. Bian, B. Ding, C. Huang, *New J. Chem.* **34**, 487 (2010).  
 [2] (a) M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4184 (2014). (b) M. Hatanaka, Y. Hirai, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Morokuma, *submitted*.  
 [3] (a) M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **75**, 173 (1989). (b) M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **85**, 441 (1993).