

蛍光分子材料設計とマテリアルズインフォマティクス

Materials Informatics on the molecular design for luminescent materials

奈良先端大研究推進¹, JST さきがけ² ◯畑中 美穂^{1,2}

NAIST¹, JST PRESTO², ◯Miho Hatanaka²

E-mail: hatanaka@ms.naist.jp

ランタノイド(Ln³⁺)錯体は、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、発光特性の理論的予測や理論的分子設計が求められている。しかし、Ln³⁺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、実在系 Ln³⁺錯体への適用は実質不可能な状態であった。そこで、我々はこの問題を解決するため、Ln³⁺の 4f 電子の特徴を利用した近似(エネルギーシフト法)を提案した。^[1]

Ln³⁺錯体の発光・消光過程は、一般に Figure 1 のように説明される。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、Ln³⁺の発光準位に至る。ここで、Ln の発光寿命は比較的長いので、(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。そのため、これらの PES 交差点における分子構造とエネルギーを制御することで、望む発光特性を持つ Ln 錯体を設計することができる。

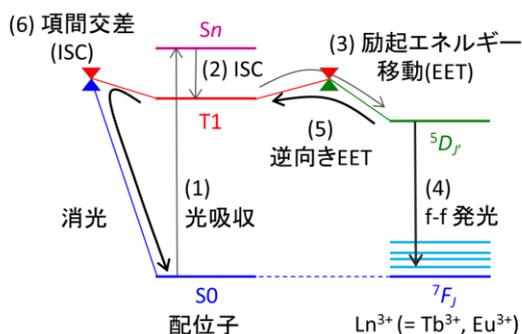


Figure 1. Jablonski diagram of a Ln³⁺ complex

ここで、Ln³⁺の 4f 電子の特徴に着目する。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。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を組み合わせれば、Figure 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。実際に、本近似法を用いることで、発光強度やその温度依存性の機構解明に成功してきた。^[1-3]

しかし、発光特性の理論的予測にはまだ困難が伴う。それは、発光強度が強いことを示すためには、エネルギー準位の低い PES の交差点が存在しないことを示す必要があるためである。本研究では、様々な Ln 錯体の PES 交差点におけるエネルギーと分子構造をデータベース化することで、PES 交差点の安定性を説明する規則を見出した。講演では、実在系 Ln 錯体を例に、発光強度を増強するための分子設計について解説する。

【参考文献】

- [1] M. Hatanaka, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4184 (2014).
- [2] M. Hatanaka, Y. Hirai, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Morokuma, *Chem. Sci.* **8**, 423 (2017).
- [3] M. Hatanaka, A. Osawa, T. Wakabayashi, K. Morokuma, M. Hasegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3328 (2018).