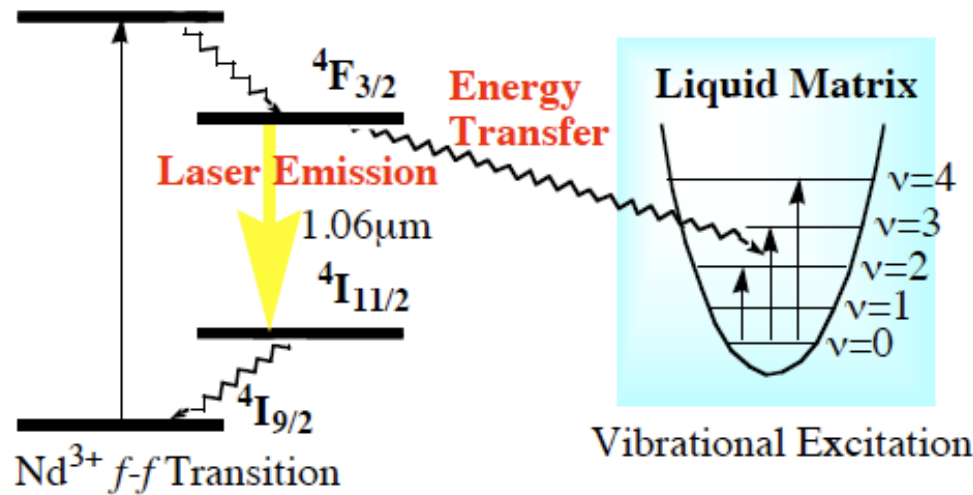


# 第一理論：振動を止める！

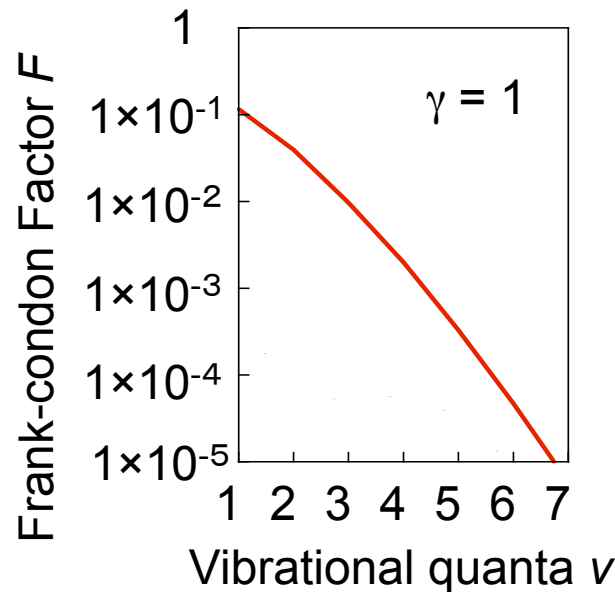
<歴史的背景> Ndは有機媒体中では光らない！



$$W_{\text{radiationless transition}} = (2\pi\rho/\hbar)J^2F$$

Frank-condon 因子を  
振動量子関数で変形すると、

$$F = \exp(-\gamma)\gamma^v/v!$$



長谷川が考案  
(1996年)

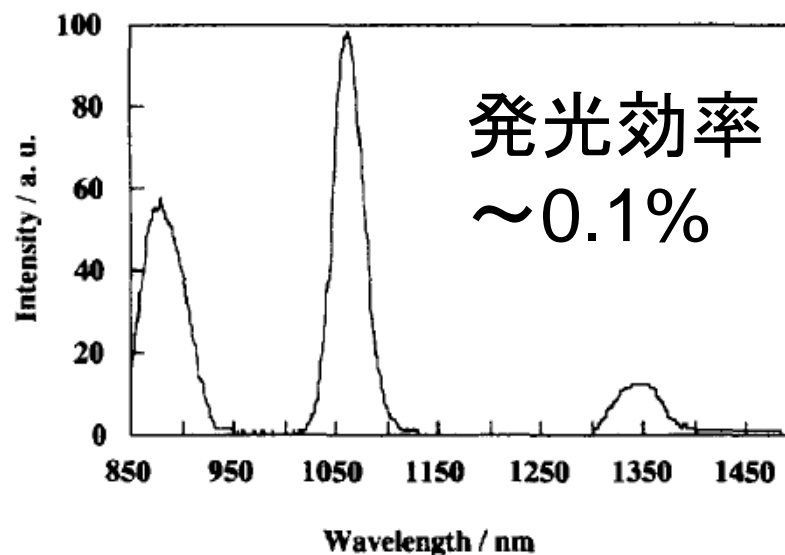
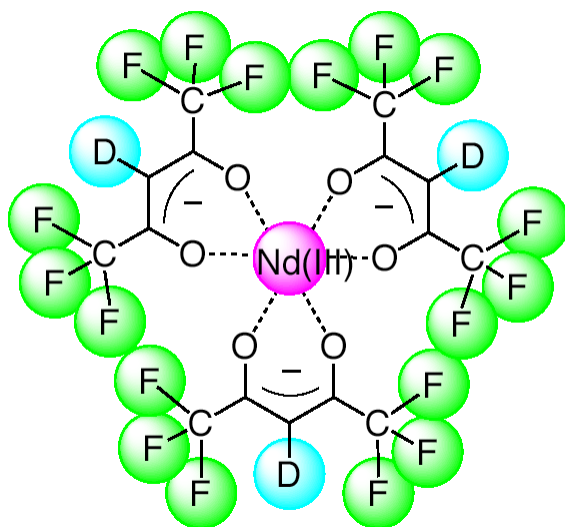
# 分子の低振動化(1996年)



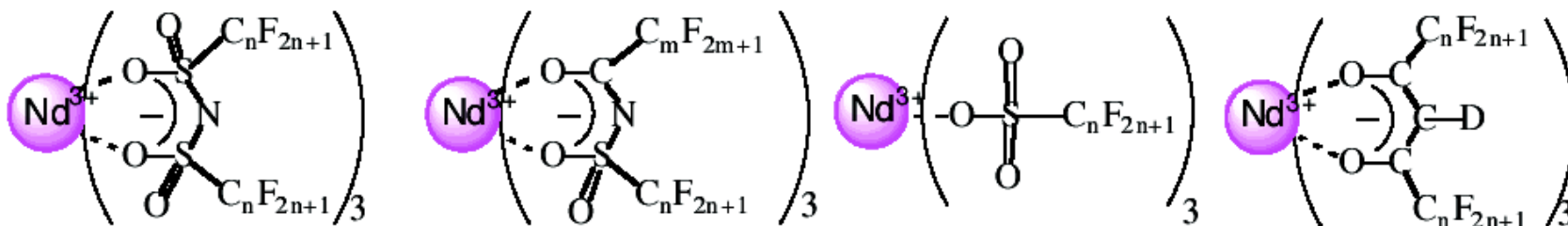
	C-H	C-D	C-F
vibration / $\text{cm}^{-1}$	2950	2100	1200
$V$	2	3	5
$F$	0.18	0.061	0.0031
<b>emission</b>	<b>weak</b>	—	<b>strong</b>

Y. Hasegawa,  
*J. Phys. Chem.* (1996).

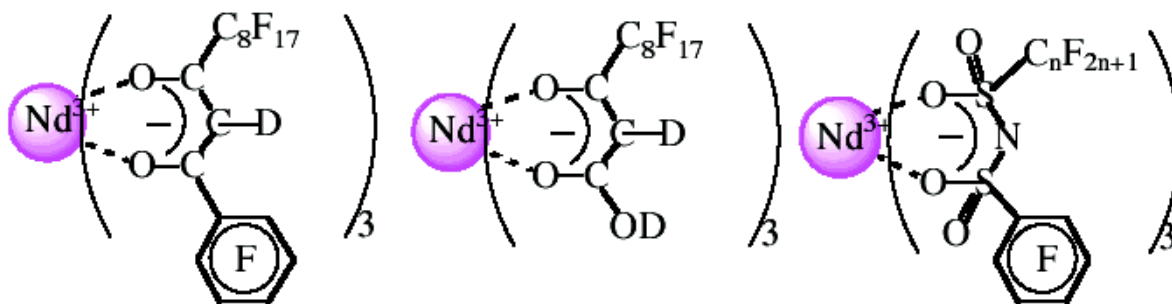
有機媒体中でのNd(III)の発光に成功(世界初!)



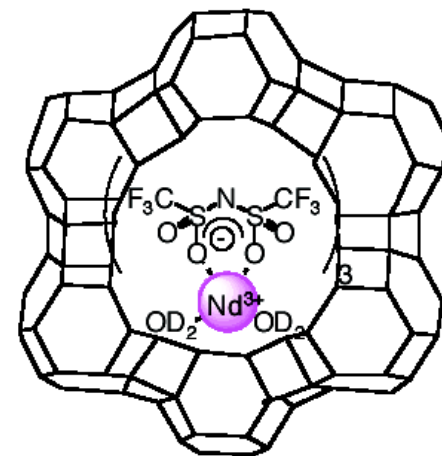
# 低振動型を探求



Y. Hasegawa, S. Yanagida et al,  
*Chem. Phys. Lett.* **1996**, *Chem. Lett.* **1997**, *J. Lumin.* **1997**, *Appl. Phys. Lett.* **1999**,  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**.

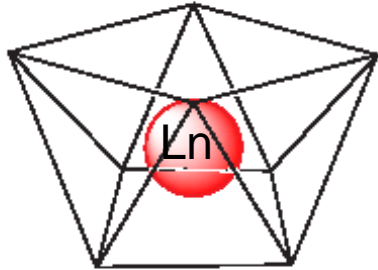


Y. Wada & Y. Hasegawa,  
*J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *J. Mater. Chem.* **2000**, *J. Phys. Chem. B* **2000**.



フッ素配位子が大事！

# 第二理論：分子をねじれ！



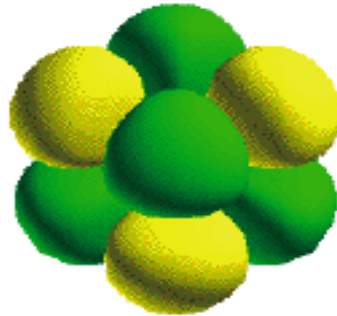
反転中心を持たない**非対称**

希土類は本来**光りにくい**  
(奇関数→奇関数:ラポルテ禁制)



希土類まわりを**非対称**にすると  
d軌道 (偶関数) が混ざって光りだす。

xyz



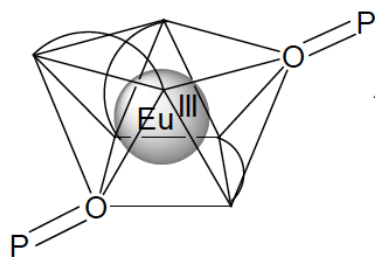
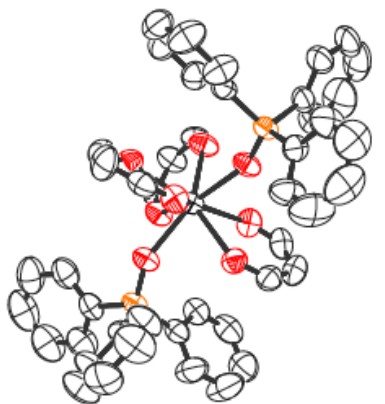
4f軌道は奇関数

# 非対称構造の最適チューニング

$k_r$ を大きく、半値幅(FWHM)を狭くする配位空間

Y. Hasegawa, *Appl.Phys.Lett.* **2003**, *Chem.Phys.Lett.* **2005**, *J.Phys.Chem. A* **2007**.

Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)

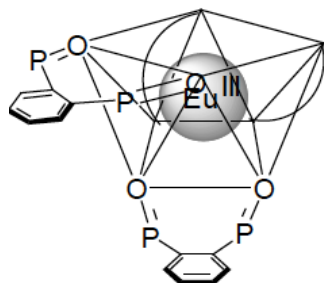
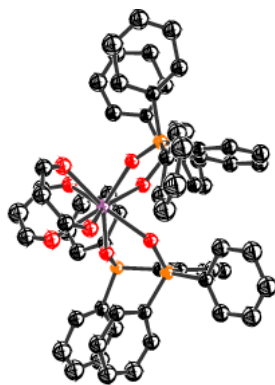


$$\Phi_{f-f} = 90 \%$$

$$k_r = 9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\sigma_p = 1.42 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

Eu(hfa)<sub>3</sub>(OPPO)

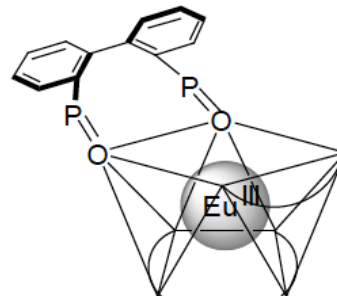
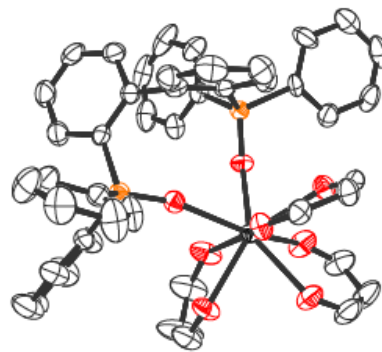


$$\Phi_{f-f} = 48 \%$$

$$k_r = 3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\sigma_p = 1.80 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

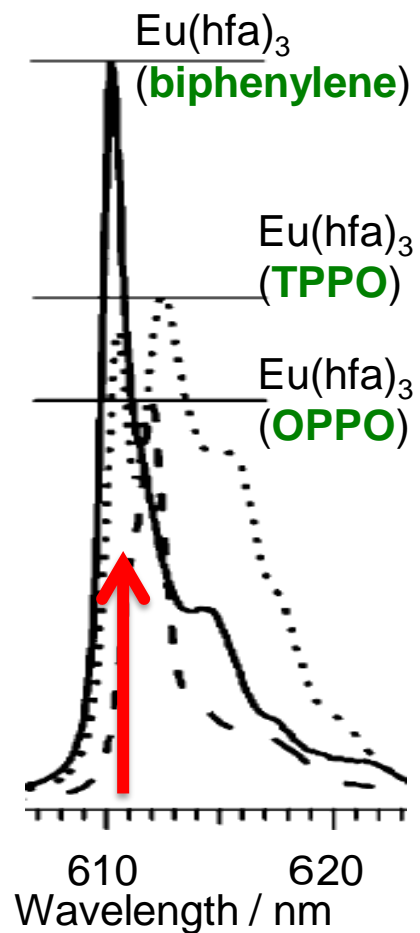
Eu(hfa)<sub>3</sub>  
(biphenylene)



$$\Phi_{f-f} = 89 \%$$

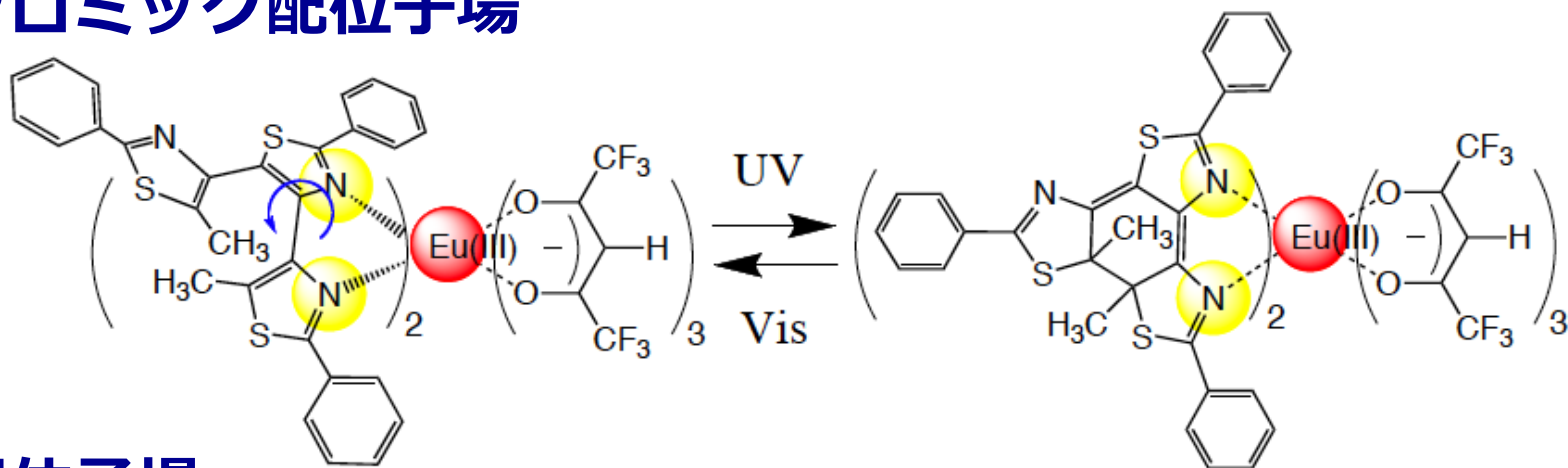
$$k_r = 8 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\sigma_p = 4.64 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

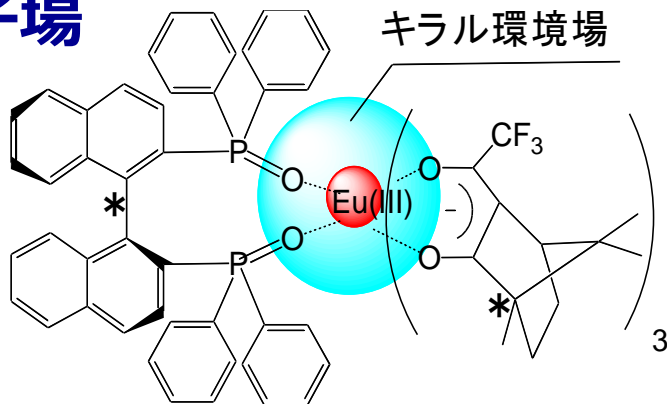


# 非対称場の可能性を広げる！

## フォトクロミック配位子場



## キラル配位子場



Y. Hasegawa and T. Kawai et al,  
*J.Phys.Chem. A* **2008**, *Chem.Commun.* **2009**,  
*Inorg.Chem.* **2009**, *J.Am.Chem.Soc.* **2011**,  
*Inorg.Chem.* **2012**, *Dalton Trans.* **2012**.

発光スペクトル (592 nm で規格化)

