

プロジェクト名(タイトル):

量子化学計算による多価有機金属錯体の電子状態の解析

利用者氏名:

○高梨 司(1)

理研における所属研究室名:

(1)開拓研究本部 田原分子分光研究室

1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

有機金属錯体は光触媒や有機 EL の発光材料、太陽電池の電極材料等の光機能性材料として広く利用されている。金属錯体が示す酸化還元能や発光といった機能が発現する過程には、通常とは異なる価数を持った“多価状態”が活性を担っている場合があることが知られており、その光励起ダイナミクスの実時間観測は先端材料の光機能発現過程の分子レベルでの理解に必須である。このような背景のもと、申請者は電気化学的手法と先端的な超高速レーザー分光測定手法を組み合わせることで、電気化学的に生成した高価数状態にある有機金属錯体分子の溶液中光励起ダイナミクスの実時間観測を通じた理解を目指している。本研究においては、多価状態にある金属錯体分子の正確な電子状態及び構造情報が、測定により得られた分光データの解析に不可欠である。一方で、多価金属錯体種の量子化学計算には中心金属が多電子を持つことから多くの基底関数を必要とする上、開殻電子状態のように特殊な電子状態を対象とすることから計算コストは膨大となり、既存の計算結果はごく限られている。そこで本プロジェクトでは、理研の所有するスーパーコンピュータを用いた量子化学計算を行うことで、多価状態にある金属錯体種の分光測定データの解釈に足るような計算結果を得ることを目的とする。

2. 具体的な利用内容、計算方法

ルテニウム(Ru)ビピリジン錯体の二価(Ru(II))を対象に、Gaussian16 を用いた密度汎関数理論(DFT)による構造最適化と振動数計算及び時間依存 DFT(TD-DFT)による電子吸収及び発光スペクトル計算を行い、実測データと比較した。なお、溶媒中での計算では分極連続体モデルに基づいた自己無撞着反応場法により溶媒の寄与を考慮した。

特に本年度は DFT では困難とされる中心金属と配位子間の電荷移動(Metal-to-Ligand Charge Transfer: MLCT)

遷移のエネルギー再現性に対する長距離補正(LC)の効果を検討すべく、LC 効果を取り込んだ複数の汎関数で電子スペクトル計算を行い、結果を比較した。

3. 結果

始めに、Ru(II)に対して LC 効果を取り込んだ複数の汎関数を用いて TD-DFT により電子スペクトル計算を行い、得られた MLCT 遷移エネルギーを実測値と比較した。その結果、この錯体系については LC 効果を取り込むことによる遷移エネルギーの改善は認められず、適切な汎関数を選択すれば、より少ない計算コストで実測結果を十分に再現できることが明らかとなった。

続いて、これまで使用していた Gaussian09 では実施困難であった発光スペクトル計算を、提供されている Gaussian16 を用いて試みた。スーパーコンピュータを使用することでより多くの励起状態を対象に構造最適化とエネルギー計算を行うことが可能となり、S1 状態の安定構造が得られたことで発光スペクトルをシミュレートすることができた。得られた発光スペクトルは報告されている測定結果と良く一致した。

4. まとめ

本年度は、Ru(II)ビピリジン錯体を対象に、先端的な超高速分光測定データの解釈に必須である実験結果と比較可能な各種スペクトルを得るために計算条件の検討を行った。具体的には電荷移動遷移に対する LC 効果の寄与の検討と、励起状態分子構造と電子状態の計算精度を評価するための発光スペクトルのシミュレーションである。前者では、より高い計算コストを要する LC 効果を取り込んだ汎関数を複数用いて計算を行い、後者ではより多くの励起状態を考慮することで励起状態の安定構造を追跡することができた。いずれも強力なパフォーマンスを持つ理研スーパーコンピュータを用いることで取得可能となった結果である。

5. 今後の計画・展望

次年度以降は本年度 Ru(II)に対して得られた各種スペクトル計算手法(最適な汎関数と基底関数の組み合わせ等)をいよいよ多価状態である Ru(III)、さらにはより高い価数を持つ錯体種に適用していく。具体的には、まず開殻二重項状態である Ru(III)の発光スペクトル計算を行う計画である。この系では非制限法を用いた計算が必須となることから、高パフォーマンスを持つスーパーコンピュータの利用がより重要となる。