

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

金属錯体種は光触媒や有機 EL の発光素子、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、中心金属が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複雑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、理研が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実行することで、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構造・電子状態に対する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

昨年度は、ルテニウム (Ru) トリス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) による吸収及び発光スペクトル計算を行った。長距離補正 (LC) を含んだ種々の汎関数群を用いて計算した遷移エネルギーを実測値と比較することで、最適な計算条件 (汎関数と基底関数の組み合わせ等) を検討した。

その結果、LC 効果を取り込むことなく実測値を良く再現する基底関数及び汎関数を決定することができた。

そこで本年度は、得られた計算条件をいよいよ本研究の主たる対象である多価状態 Ru(III) に適用して、構造最適化と振動数計算並びに吸収・発光スペクトル計算を行った。閉殻電子配置を持つ Ru(II) とは異なり、Ru(III) は開殻電子配置を取り、基底状態で二重項のスピン状態であるため極めて多くの電子を対象にするだけでなく、非制限法の適用が必須となる系であることから計算コストが大きく、スーパーコンピュータの利用が本質的に重要となる計算であった。さらに、時間分解吸収分光測定結果の解釈のため、励起状態におけるスピン状態の検討を行った。具体的には、二重項基底状態に対して得られた最適化された分子構造に対して異なるスピン状態を与えて自己無撞着場 (SCF) エネルギー計算を行い、得られたエネルギーを比較することで励起状態の緩和過程において取り得るスピン状態を推定した。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。

## 3. 結果

始めに、昨年度最適化した計算条件を、開殻二重項電子配置を持つ Ru(III) に適用し、発光スペクトル計算を行った。これまで、同じ計算条件で Gaussian09 を用いて基底状態の構造最適化と振動数計算を行い、さらに TD-DFT による紫外-可視吸収スペクトルの計算を別途実施していた。その結果は、分光電気化学測定によって実測された Ru(III) の吸収スペクトルを驚くほどよく再現していたが、あまりに膨大な計算コストのため発光スペクトル計算は行なえずにいた。そこで、これまでの計算結果をもとにスーパーコンピュータを用いて Gaussian16 により発光スペクトル計算を開始した。計算は現在進行中であるが、励起状態の構造最適化の収束傾向が既に見られている。

続いて、励起状態におけるスピン状態を検討した。一般的な正八面体型金属錯体の電子配置とスピン状態の検討から、この系が励起状態で取り得るスピン状態としては二重項の他に四重項若しくは六重項があることが示唆された。そこで、これらのスピン状態を対象に既に得られている基底状態の最適化構造を用いて、SCF エネルギー計算を行った。得られた四重項及び六重項の SCF エネルギーは TD-DFT により求めた二重項の励起エネルギーより高く、光励起直後において最もエネルギーが低いのは二重項状態であることが示された。

#### 4. まとめ

本年度は、高価数 Ru(III)トリスピリジン錯体を対象に、昨年度最適化した計算条件を用いて先端的な超高速分光測定データの解釈に必須となる励起状態のエネルギーと、発光スペクトルの計算を行った。前者からは、この系の励起状態においては二重項が他のスピン状態に比べてより安定である結果が得られた。これは、光励起状態の緩和過程において最終的に二重項基底状態へと脱励起するステップは二重項励起状態からのスピン許容遷移であることを裏付ける、超高速時間分解吸収分光測定の観測結果の解釈に極めて重要な知見である。さらに、現在進行中の後者の発光スペクトル計算からは、実測スペクトルとの比較により励起状態の電子及びスピン状態についてより直接的な知見が得られることが期待される。

#### 5. 今後の計画・展望

今年度から引き続き、次年度はまず現在進行中の発光スペクトル計算の完了に向け、考慮する励起状態の数など計算条件の改善を行う。この検討を通して、本年度までの計算結果と併せて金属錯体の高価数種の構造最適化から振動数計算、吸収・発光スペクトル計算を行うための一連の方法論が確立できるものと見込まれる。そこで次年度はさらに Ru オキソ錯体といったより高価数の中心金属や、より対称性が低い配位環境を持った分子にこれまでの手法を展開する計画である。これらの系はさらに複雑な電子・スピン状態を扱うことが必要となることから、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さらに重要となる。