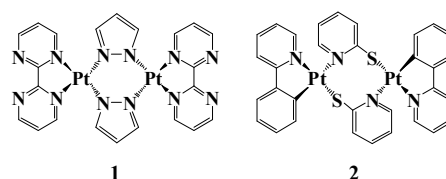


## 燐光性白金(II)二核錯体の発光機構に関する理論的研究: 対称性と項間交差の関係

(京大院工) ○齋藤 健、中尾 嘉秀、榎 茂好

### 1. 緒言

可視域に燐光を示す遷移金属錯体は、発光素子や化学センサーへの応用が期待され、活発に研究されている。特に、近年の錯体化学では複数の金属中心を有する錯体の燐光が注目されており、例えば、ビピリミジン (bipyrimidine; bpym) が配位したピラゾラト (pyrazolate; pz) 架橋白金(II)二核錯体 **1** (Scheme 1)<sup>1</sup> やフェニルピリジン (phenylpyridine; ppy) が配位したピリジンチオラト (pyridinethiolate; pyt) 架橋白金(II)二核錯体 **2**<sup>2</sup> の燐光スペクトルが報告されている<sup>1,2</sup>。錯体 **1** は、結晶状態では赤色の燐光を示すもののアセトニトリル溶媒中では燐光が観測されない。一方、錯体 **2** は、結晶状態とアセトニトリル溶媒中の双方で赤色の燐光が観測される。本研究では、**1** と **2** の発光機構を理論的に検討し、一重項最低励起状態 ( $S_1$  状態) から三重項最低励起状態 ( $T_1$  状態) への項間交差の起こり易さが電子状態の対称性に大きく依存すること、そして、これが **1** と **2** の燐光特性の違いの原因の 1 つであることを明らかにした。



Scheme 1.

### 2. 方法

錯体 **1** と **2** の一重項基底状態 ( $S_0$  状態) と  $T_1$  状態の安定構造を DFT(B3PW91)法で最適化した。また、Pt-Pt 間距離を固定して構造を最適化し、Pt-Pt 間距離に関するポテンシャルエネルギー曲線を求めた。アセトニトリル溶媒の効果は PCM 法で取り込んだ。スピン-軌道相互作用は Breit-Pauli ハミルトニアンの一電子部分  $H_{SO} = \sum_{A,j} \lambda_{Aj} L_{Aj} \cdot s_j$  で評価した。ここで、 $A$  は原子核、 $j$  は電子、 $\lambda_{Aj}$  は原子核  $A$  に関するスピン-軌道相互作用定数、 $L_{Aj}$  は電子に関する軌道角運動量演算子、 $s_j$  は電子に関するスピン角運動量演算子である。

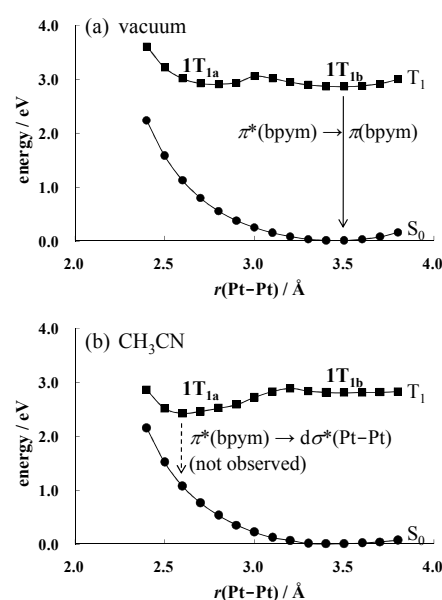


Figure 1. 錯体 **1** の Pt-Pt 間距離に関するポテンシャルエネルギー曲線

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 錯体の構造と電子状態

錯体 **1** の  $T_1$  状態は 2 つの安定構造  $1T_{1a}$  ( $r_{Pt-Pt} = 2.777 \text{ \AA}$ ) と  $1T_{1b}$  ( $r_{Pt-Pt} = 3.480 \text{ \AA}$ ) を有する (Figure 1)。構造  $1T_{1a}$  は、 $d\sigma^*(Pt-Pt)$  軌道から  $\pi^*(bpym)$  軌道への電荷移動励起状態であり、 $C_{2v}$  の対称性を持つ (Figure 2)。一方、 $1T_{1b}$  は、 $\pi(bpym)$  軌道から  $\pi^*(bpym)$  軌道への配位子内励起状態であり、 $C_1$  対称である。真空中では  $1T_{1b}$  が最安定構造となるため (Figure 1a)、結晶状態で観測される燐光は  $1T_{1b}$  における  $T_1 \rightarrow S_0$  遷移と考えられる。実際、 $1T_{1b}$  における  $T_1$  状態と  $S_0$  状態のエネルギー差は 2.35

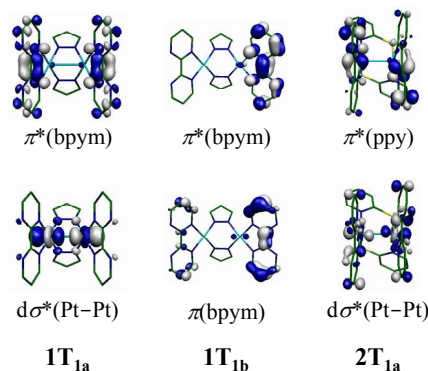


Figure 2.  $T_1$  状態の SOMO

eV と計算され、燐光エネルギーの実験値 (2.59 eV)<sup>1</sup> に近い値となる。この燐光は  $\pi^*(\text{bpym}) \rightarrow \pi(\text{bpym})$  遷移である。極性溶媒であるアセトニトリル中では、電荷移動励起状態である  $1T_{1a}$  が安定化され、 $T_1$  状態の最安定構造となる (Figure 1b)。このため、構造  $1T_{1a}$  からの  $\pi^*(\text{bpym}) \rightarrow d\sigma^*(\text{Pt-Pt})$  燐光を示すと期待されるが、実験的に観測されていない<sup>1</sup>。

錯体 **2** の  $T_1$  状態には安定構造が 1 つのみ存在する ( $2T_{1a}$ ;  $r_{\text{Pt-Pt}} = 2.673 \text{ \AA}$ ; Figure 3)。この構造は、 $d\sigma^*(\text{Pt-Pt})$  軌道から  $\pi^*(\text{ppy})$  軌道への電荷移動励起状態であり、 $C_2$  対称である (Figure 2)。安定構造が 1 つしかないことから、結晶状態とアセトニトリル溶媒中の双方で構造  $2T_{1a}$  からの  $\pi^*(\text{ppy}) \rightarrow d\sigma^*(\text{Pt-Pt})$  燐光を示すと考えられる。実際、構造  $2T_{1a}$  における  $T_1$  状態と  $S_0$  状態のエネルギー差を計算すると、真空中で 1.81 eV、アセトニトリル溶媒中で 1.95 eV となり、燐光エネルギーの実験値 (結晶状態とアセトニトリル溶液中の双方で 1.93 eV)<sup>2</sup> とよく一致する。

### 3.2. 電子状態の対称性と $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差

燐光性錯体の発光機構において特に重要なのは  $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差であり、これは、 $S_1-T_1$  状態間のスピン-軌道相互作用が大きいほど起こり易い。 $T_1$  状態と  $S_1$  状態の SOMO が Figure 2 のようになる場合、 $S_1-T_1$  状態間のスピン-軌道相互作用を Breit-Pauli ハミルトニアンの一電子部分  $H_{SO}$  で評価すると以下のようになる。

$$\langle \Psi_{S_1, s_z=0} | H_{SO} | \Psi_{T_1, s_z=\pm 1} \rangle = -\frac{\hbar}{2\sqrt{2}} \sum_A \lambda_A \{ \pm (\langle \sigma^* | l_{Ax} | \sigma^* \rangle - \langle \pi^* | l_{Ax} | \pi^* \rangle) + i (\langle \sigma^* | l_{Ay} | \sigma^* \rangle - \langle \pi^* | l_{Ay} | \pi^* \rangle) \} \quad (\text{複号同順}) \quad (1)$$

$$\langle \Psi_{S_1, s_z=0} | H_{SO} | \Psi_{T_1, s_z=0} \rangle = \frac{\hbar}{2} \sum_A \lambda_A (\langle \sigma^* | l_{Az} | \sigma^* \rangle - \langle \pi^* | l_{Az} | \pi^* \rangle) \quad (2)$$

ここで、 $\hbar$  はプランク定数/ $2\pi$ 、 $\sigma^*$  は  $d\sigma^*(\text{Pt-Pt})$  軌道 (Figure 2)、 $\pi^*$  は  $\pi^*(\text{bpym})$  軌道または  $\pi^*(\text{ppy})$  軌道を表す。これらの式は、軌道角運動量演算子の  $x$ 、 $y$ 、 $z$  成分  $l_{Ax}$ 、 $l_{Ay}$ 、 $l_{Az}$  が全対称の既約表現に属する場合のみ値が残る。

錯体 **1** は構造  $1T_{1b}$  の近傍 (Figure 1) で電子状態が  $C_1$  対称となる。この場合、 $l_{Ax}$ 、 $l_{Ay}$ 、 $l_{Az}$  の全てが全対称の既約表現 **a** に属するため、 $\langle \Psi_{S_1, s_z=0} | H_{SO} | \Psi_{T_1, s_z=\pm 1} \rangle$ 、 $\langle \Psi_{S_1, s_z=0} | H_{SO} | \Psi_{T_1, s_z=0} \rangle$  のいずれも零とならない。このため、結晶状態においては  $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差が起こり、 $T_1 \rightarrow S_0$  燐光が放出される。一方、構造  $1T_{1a}$  の近傍においては電子状態が  $C_{2v}$  対称となる。この対称性においては、 $l_{Ax}$ 、 $l_{Ay}$ 、 $l_{Az}$  はそれぞれ既約表現 **b**<sub>1</sub>、**b**<sub>2</sub>、**a**<sub>2</sub> に属するため、 $\langle \Psi_{S_1, s_z=0} | H_{SO} | \Psi_{T_1, s_z=\pm 1} \rangle$ 、 $\langle \Psi_{S_1, s_z=0} | H_{SO} | \Psi_{T_1, s_z=0} \rangle$  は零となる。この結果、アセトニトリル溶媒中では  $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差が非常に起こりにくくなる。これが、 $T_1 \rightarrow S_0$  燐光が観測されない原因の 1 つと考えられる。

錯体 **2** は構造  $2T_{1a}$  の近傍 (Figure 3) で電子状態が  $C_2$  対称となる。この対称性では、 $l_{Az}$  が全対称の既約表現 **a** に属するため、 $\langle \Psi_{S_1, s_z=0} | H_{SO} | \Psi_{T_1, s_z=0} \rangle$  が零にならない。この結果、結晶状態とアセトニトリル溶媒中の双方で  $S_1 \rightarrow T_1$  項間交差が起こり、 $T_1 \rightarrow S_0$  燐光も観測される。

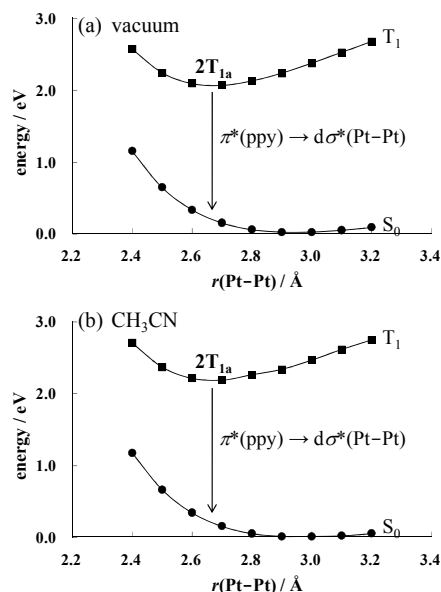


Figure 3. 錯体 **2** の Pt-Pt 間距離に関するポテンシャルエネルギー曲線

(1) 馬越啓介、金勇憲、大西正義、石坂昌司、喜多村昇、2006 年日本化学会 西日本大会

(2) Koshiyama, T.; Omura, A.; Kato, M. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1386.