

銅(I)錯体の超高速光誘起擬ヤーン・テラー構造変化に対する、
励起状態のポテンシャルの準安定構造に関する理論的研究

(理研・田原分子分光^{*}、九大情報^{**})

○渡邊秀和^{*}、岩村宗高^{*}、南部伸孝^{**}、田原太平^{*}

【序】銅(I)ジメチルフェナントロリン錯体 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ は、図1に示すように、ジメチルフェナントロリン2分子が、銅(I)イオンに配位し、基底状態では二面角が直交した構造を取る。励起状態では、金属-配位子電荷移動 (MLCT) 励起のため、銅イオンが形式的に2価になり、銅(II)錯体によく見られる平面構造に近付こうとして、配位子間の二面角が狭くなる。超高速時間分解分光法を用いた、励起状態ダイナミクスの研究により、この錯体の MLCT 状態は、 90° 付近にきわめて浅いポテンシャルの極小があることが示唆された[1]。そこで、励起状態における $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ 錯体のポテンシャル曲線を

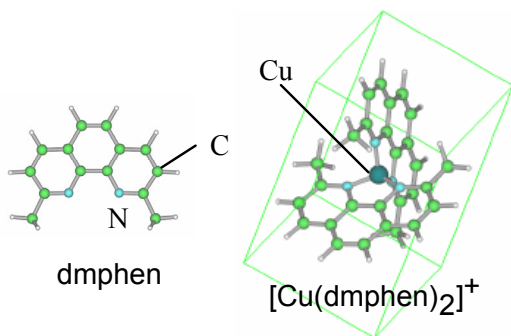


図1. ジメチルフェナントロリン(dmphen) と、
その銅(I)錯体 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の構造。

理論的に検討するために、Ab initio 分子軌道法による計算を行なった。

【計算方法】配位子間の二面角をパラメータとして、配位子分子を平面に固定して、HF/cc-pVDZ レベルで基底状態を構造最適化した。また Cu, N, C の基底関数に cc-pVTZ, H に cc-pVDZ を使って、B3LYP 法で基底状態のエネルギーを1点計算、さらにTD-DFT法により励起エネルギーを求めた。

【結果と考察】 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ 錯体の4つの MLCT 励起状態についてエネルギー(E)と振動子強度(f)の実験結果と計算結果を、表1に示した。HOMO 軌道は Cu の d_{xz} と d_{yz} 軌道、LUMO 軌道は配位子に広がる2軌道で、それぞれが2重縮重している。計算で求められた第1と第

表1. MLCT 励起状態の励起エネルギー(E)と振動子強度(f)

励起状態	吸収スペクトル		計算値	
	E [eV]	f	E [eV]	f
State 4			3.105	0.000
State 3	2.70	0.135	2.940	0.102
State 2			2.812	0.000
State 1	2.25	0.016	2.773	0.000

3 励起状態が、吸収スペクトルで観測される励起状態に帰属されると考えられる。第 1 励起状態は f の計算値がゼロで禁制遷移であるが、実験的には振電相互作用によりわずかな吸光度が得られる。定量的には、第 1 励起状態は $E=2.773[\text{eV}]$ で、吸収スペクトルからの値の $2.25[\text{eV}]$ からはずれているが、第 3 励起状態の計算値と実験値は、それぞれ $E=2.940[\text{eV}]$ と $2.70[\text{eV}]$ 、 $f=0.102$ と 0.135 でよく合っている。

図 2 に配位子の二面角を変化させたときの、ポテンシャル曲線を示す。基底状態は配位子の二面角が小さくなるとともに、単調にエネルギーが高くなる。第 1 励起状態は

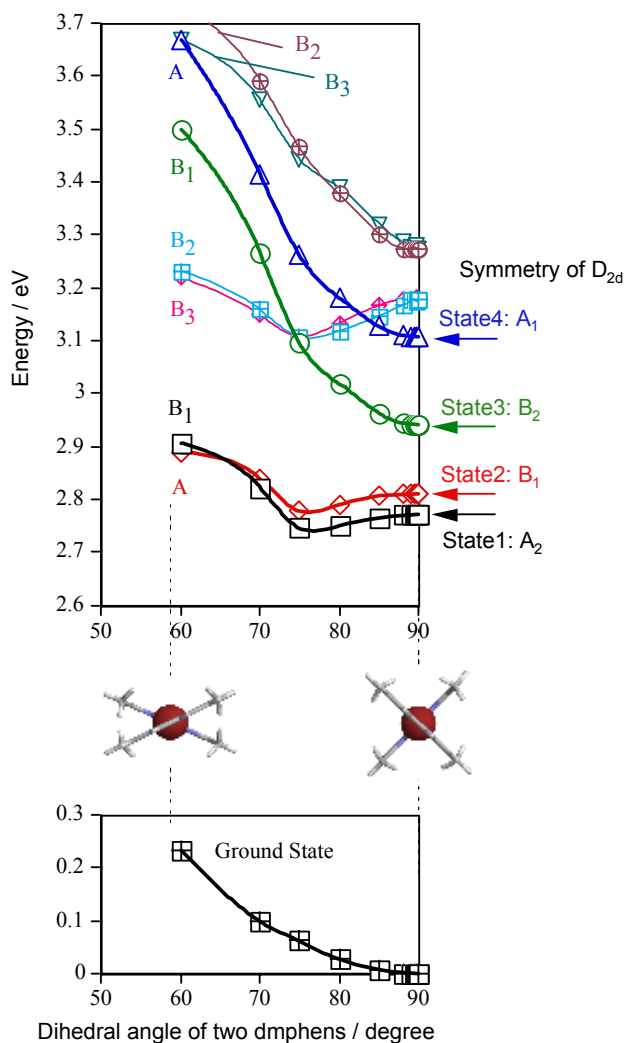


図 2. $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の励起状態のポテンシャル曲線。

約 77° のところに極小があり、MLCT 励起によるよく知られた構造変化が再現できている。また、図 3 に第 1 励起状態について、 90° 付近を拡大したポテンシャルの計算値を示す。きわめて浅いながら極小が見られ、超高速時間分解分光から結論された、ポテンシャルのへこみの存在が認められる。TDDFT による計算は、観測結果を定性的ではあるが再現した。

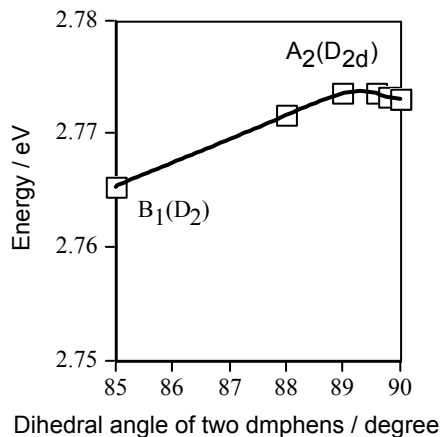


図 3. 励起状態 1 (A_2 対称) の 90° 付近を、拡大したポテンシャル

【引用文献】

[1] M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, J. Am. Chem. Soc. **129**, 5846, (2007)