

1P133

ピリジン配位子を含む銅二核錯体の一重項および 三重項励起状態に関する理論的研究

(京大院工*、京大福井センター**) ○石川敦之*、中尾嘉秀*、佐藤啓文*、榊茂好**

【緒言】

遷移金属錯体は、特徴的な分子構造や物性を示す例が数多く報告されている。特に近年は多核金属錯体やクラスター錯体などに対する研究が精力的に進められている。これらの錯体では特徴的な発光現象が数多く見出されており、分子構造と光物性との関連性などの観点から興味を持たれている。とりわけ、銅(I)錯体は単核から多核にいたるまで多様な構造をとることが可能であり、発光ダイオード等の材料設計という観点から大きな期待が寄せられている。近年、北海道大学の佐々木らにより合成された、トリフェニルホスフィン(PPh₃)とピリジン(py)系配位子を持つ銅2核錯体Cu₂X₂(PPh₃)₂(py)₂ (X=Br, I) は、励起状態の寿命が長く、強度の大きい燐光を示す。さらに興味深い点として、py系配位子を変化させることにより発光波長を自在に変えることができ、材料設計の観点から興味をひいている[1]。これらの発光現象の理論的な理解は分子科学および材料化学的観点から重要であり、また金属間相互作用と発光現象の関連性は結合論の観点からも興味深い。本研究では、これらの錯体における発光現象を量子化学的な方法論により理論的に検討し、励起状態の緩和過程において電子状態の局在化が生じていることを明らかにしたので報告する。

【計算方法】

銅二核錯体Cu₂Br₂(PPh₃)₂(py)₂ (**1**)とそのモデル錯体Cu₂Br₂(PH₃)₂(py)₂ (**1'**)を検討した。構造最適化およびエネルギー準位の評価はDFT(B3PW91)法により行った。励起状態の計算には、TD-DFT法、Broken-Symmetry(BS)-DFT法、CASSCF, CASPT2法を用いた。基底関数は、CuとBrの内殻電子に対してはHay-WadtおよびStuttgart-Dresden-BonnのECPを用い、その他の典型元素には6-31G(d)およびcc-pVDZを用いた。DFT法による計算にはすべてGaussian03を、CASSCFおよびCASPT2計算にはMOLPROを用いた。

【結果・考察】

銅二核錯体**1**は、発光寿命の測定結果から三重項状態からの燐光を示すものと考えられる。そこで、DFT法により**1**の一重項基底状態(S₀)と三重項状態(T₁)の構造最適化を行った(Figure 1)。

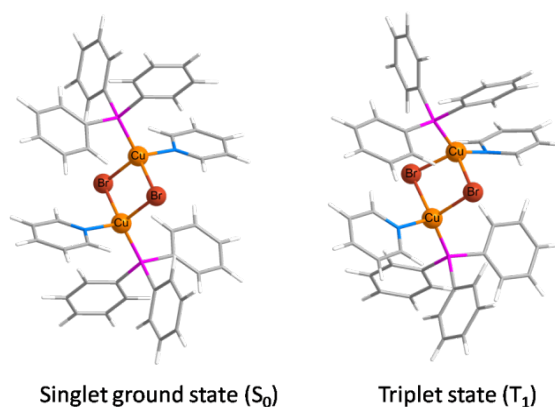


Figure 1. Optimized molecular structure of Cu₂Br₂(PPh₃)₂(py)₂

その結果、 S_0 と T_1 では、CuとBrからなる菱形部分の構造変化は小さいが、py-Cu-P面と Cu_2Br_2 面との二面角の変化は大きいことが示された。さらに、**1**の S_0 最適化構造から該当部分を取り出したモデル**2**の一重項励起状態(S_1)のエネルギーをbroken-symmetry (BS) DFT法により算出した。励起エネルギーは 3.28 eV (378 nm) であり、実験による固体状態の吸収スペクトルと一致した。

S_0 における電子励起は、CuとBrからなる菱形部分に非局在化したHOMOから両方のpy配位子に非局在化したLUMOのHOMO-LUMO遷移と考えられる。これに対し、 T_0 最適化構造でのSOMOは一方のpy配位子に局在化しており、 S_1 から T_0 最適化構造に至る間に電子状態の局在化が起っていることが示された(Figure 2)。

また、錯体**1**の電子励起の性質を詳しく検討するためCASSCF計算を行い、一重項励起状態を構成する Configuration state function (CSF) を、Cu→py励起のものとhalogen→py励起のものに分類したところ、X=Clでは、Cl→py励起の性質が99%以上、X=Brでは98%、X=Iでは90%程度となり、錯体**1**の励起がXLCTの性質を強く持つことが示された。

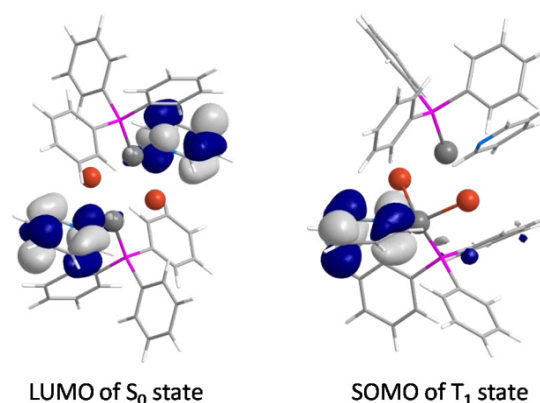


Figure 2. Orbital localization of S_0 and T_0 states of $Cu_2Br_2(PPh_3)_2(py)_2$

1に類似した銅四核錯体($Cu_4X_4(py)_4$) (**2**)は、上記のようなXLCT励起状態に加え、Cluster Centered (CC)励起状態と呼ばれる、銅原子の3d→4sに由来する励起状態の両方から発光が起こることが知られている。そこで、これらの励起状態と基底状態のエネルギー差を比較したところ、**1**においてはCC励起状態 (6.11 eV) がXLCT励起状態 (3.28 eV)よりもエネルギー的に高くなっており、この状態からの発光を示すことができないことが示された。この理由は、Cu-Cu距離が長いために4s軌道のoverlapが少ないこと、さらに PPh_3 配位子がCC励起状態に対してanti-bonding相互作用をしているためと考えられる。一方、**2**では4つの銅原子が互いに近い距離にあるため、4s軌道のoverlapが大きくCC励起状態が安定化され、その結果XLCT励起状態よりも低いエネルギーをもつことが示された(CC: 2.44 eV, XLCT: 3.12 eV)。

また、phosphine配位子の影響を検討するため、 PPh_3 を PH_3 , PMe_3 で置換したモデルにおいて S_0 , T_0 の構造最適化を行った。その結果、Cu-Cu距離はphosphine配位子に大きく影響されること、また、phosphine配位子のサイズが大きくなると S_0 と T_0 の構造の相違が小さくなることが示され、高い量子収率は PPh_3 配位子が無輻射遷移を抑えているためであることが示唆された。