

## 2P113

### ヨウ化物負イオン錯体の幾何構造と励起状態に関する理論的研究

(慶大院・理工) ○得丸 暁史、今井 章裕、藪下 聡

#### Theoretical study of the molecular structures and electronic excited states of iodine complexes

(Keio Univ.<sup>1)</sup> ○Satoshi Tokumaru, Akihiro Imai, Satoshi Yabushita

#### 【序】

I<sub>3</sub>などのヨウ素負イオン種は様々な分子の空隙に安定に存在し、錯体を形成する。polyvinyl alcohol (PVA)錯体はその代表例である。しかし同種の負電荷をもつヨウ素負イオン種が一次的に隣り合って配列し、錯体を形成する機構や、その光吸収スペクトルの帰属には不明瞭な点が多い。PVA 錯体は液晶ディスプレイの光学フィルムとして用いられている。そのため、これらの理論的解明は、より高い偏光特性を持ち、表示能力に優れた液晶素材開発のために重要である。

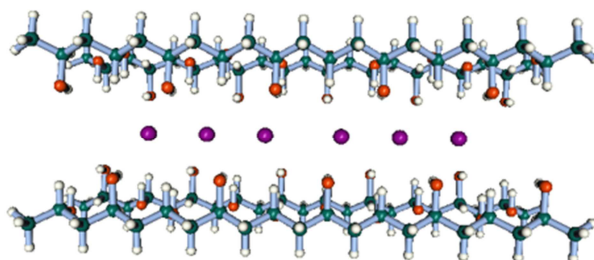


図 1. I-PVA 錯体の構造[1]

#### 【計算・結果】

I<sub>3</sub>などのヨウ素負イオン種の安定構造や振動スペクトルについては詳細な理論研究がなされている[2]。我々はまず、この I<sub>3</sub>が隣り合って存在することの機構について調べた。近年、ハロゲン結合の考え方が広まり[3]、とりわけ高周期ハロゲンであるヨウ素は水素結合と同様の機構で分子間結合を形成することが報告されている。そこで、この安定化がヨウ素負イオン種間の引力的な相互作用によってもたらされるものか、あるいは周囲の環境の影響によって生じるものなのかを調べるため、PCM(Polarizable Continuum Model)を用いた計算を行った[4][5]。表 1 に PCM による I<sub>3</sub>二量体の構造最適化の結果を記す。2 量体が安定に存在し、かつ隣接分子のヨウ素間距離がヨウ素の van der Waals 半径の和(4.4Å)よりも短くなるのは、溶媒の比誘電率が大きく、かつ MP2 計算の場合だけである。前者は負イオン種間にはたらくクーロン反発の遮蔽に、後者は高周期原子で強くはたらく分散力に関係している。3 量体や 4 量体についても同様の安定構造を確認しており、分子間結合は高周期ハロゲンであるヨウ素に普遍的な性質であると考えられる。

表 1. PCMによるI<sub>3</sub>二量体の構造最適化

溶媒(比誘電率)	d(I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ...I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )(Å)	
	HF	MP2
真空(ε <sub>r</sub> =1.00)	—	—
ベンゼン(ε <sub>r</sub> =2.25)	—	—
ジエチルエーテル(ε <sub>r</sub> =4.34)	—	3.961
エタノール(ε <sub>r</sub> =24.6)	7.153	3.851
水(ε <sub>r</sub> =79.0)	5.776	3.847

ところで、PVA の比誘電率は 2.0 程度である。このため上の PCM 計算の結果からは I<sub>3</sub>は PVA

中で多量体を安定に生成できないことになる。そこで次に、局所的な構造に着目した。周囲の環境とヨウ素負イオン種間の、またヨウ素負イオン種間の相互作用を計算するために、FMO[6]によるPIEDA[7]計算を行った。表2にまとめた結果は、ヨウ素負イオン種と、その方向を向いたPVAの水酸基の間の静電相互作用が安定化に大きく寄与することを示している。これはPCMモデルでは取り込むことのできなかつた溶媒のミクロな構造に由来する効果である。

表2.FMOによるPIEDA解析(kcal/mol)

	$E_{ES}$	$E_{PL}$	$E_{EX}$	$E_{CT-mix}$	$E_{DISP}$	Total
$I_3^- \dots I_3^-$	31.485	0.383	15.988	-9.408	-4.252	33.812
$I_3^- \dots PVA$	-62.488	-1.440	9.232	-10.072	-16.568	-78.448

次に励起状態に関する計算を行った。I-PVAフィルムはフィルムの延伸方向( $I_3^-$ の分子軸方向)に強い遷移モーメントをもち、その低エネルギー光吸収ピークは2.1eV,2.6eVに観測されているため[8]、フィルムは青紫色に呈色する。しかし、これらのピーク位置は単体の $I_3^-$ の励起エネルギー( $3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u$ :4.57eV)と大きくかけ離れている。そこで、ヨウ素負イオン種が周囲をPVAに囲まれることによる溶媒効果、ヨウ素負イオン種が隣り合って多量体を形成することの効果などがどれほど励起エネルギーの低エネルギーシフトに寄与しているかを調べた。

表3の結果から、単体の励起エネルギーは、PVA中でも真空中と大きく変わらないことが分かり、PVAがヨウ素負イオン種の励起エネルギーに与える影響は小さいと考えることができる。一方、2量体の形成は励起エネルギー低下に大きな影響を及ぼしている。この原因は、不安定化するHOMOと安定化するLUMOの軌道エネルギー差が接近し、状態間のエネルギーが低下する励起子モデルによって説明が可能である。現在3量体以上の多量体について励起状態の計算を行っており、 $I_3^-$ のユニット数の増加とともに励起エネルギーが一層低下し、実験のスペクトルピークの値に接近することを予想している。

表3の結果から、単体の励起エネルギーは、PVA中でも真空中と大きく変わらないことが分かり、PVAがヨウ素負イオン種の励起エネルギーに与える影響は小さいと考えることができる。一方、2量体の形成は励起エネルギー低下に大きな影響を及ぼしている。この原因は、不安定化するHOMOと安定化するLUMOの軌道エネルギー差が接近し、状態間のエネルギーが低下する励起子モデルによって説明が可能である。現在3量体以上の多量体について励起状態の計算を行っており、 $I_3^-$ のユニット数の増加とともに励起エネルギーが一層低下し、実験のスペクトルピークの値に接近することを予想している。

表3.Spin-OrbitFOCIによる励起エネルギー計算

	HOMO-LUMO 励起エネルギー(eV)	遷移モーメント (au)
$I_3^-$	4.57	3.87
PVA中 $I_3^-$	4.72	3.88
$I_3^-$ 二量体	3.88	5.30

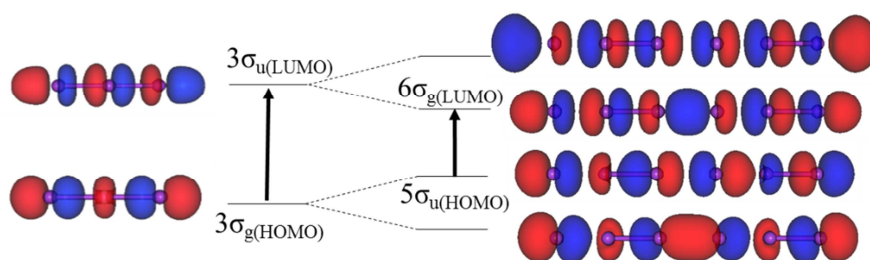


図2.励起子モデル

- [1]T. Fujikawa, SIS Letters, **11**, 2 (2010). [2]Miho Otsuka et al. *Comput.Theor. Chem* **973**, 69-75 (2011). [3]Slawomir J. Grabowski, *Theor.chem.Acc*, **132**, 1347 (2013). [4]S.Miertus et al. *J.Chem.Phys*, **55**, 117-129 (1981). [5]Ferdinand Groenewald et al. *Theor.chem.Acc*, **131**, 1281 (2012). [6]K Kitaura et al. *Chem.Phys.Lett*, **313(3-4)**:701-706, (1999). [7]D.G.Fedorov et al. *J.Comp.Chem.* **28**, 222 (2007). [8]T. Yokoyama et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 489 (1995).