

Theoretical investigation on photoexcitation dynamics
of bis(diimine)copper(I) complex
(Univ. of the Ryukyus) ○Asaka Akena, Masahiro Higashi

背景

ビスジイミン銅(I)錯体は安価な光学材料として期待されており、その光学特性の研究が盛んに行われている。この銅錯体は、基底状態 S_0 では二つの配位子が互いに垂直な構造をとるが、 S_1 状態への MLCT 励起により擬ヤーン・テラー効果が起こり、二つの配位子が平行になろうとする構造変化を起こす。この構造変化の速度は置換基や溶媒によって大きく異なる。例えば、ジクロロメタン中での反応速度は、 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ (phen = 1,10-phenanthroline) で 300 fs、 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ (dmphen = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) では 800 fs と時間分解分光法により測定されている[1]。しかし、その詳細なメカニズムは解明されていない。

そこで本研究では、この光励起ダイナミクスを量子化学計算と分子動力学(MD)シミュレーションにより解明することを目的とする。 S_0 状態と S_1 状態のポテンシャルエネルギー関数を作成し、励起状態ダイナミクスの MD シミュレーションを行い、置換基や溶媒の効果を明らかにする。

計算方法

本研究では、 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ と $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の二つの錯体について計算を行った。まず、錯体のポテンシャルエネルギー曲面の様子を調べるために、さまざまな対称性で S_0 状態と S_1 状態について量子化学計算により構造最適化を行った。量子化学計算は B3LYP 汎関数を用いた密度汎関数法を用い、基底関数は m6-31G* (Cu) [2]、6-31G* (Cu 以外)を用いた。次に、得られた量子化学計算の結果から MMSIC 法[3]を用いて S_0 状態と S_1 状態のポテンシャル関数を作成した。MMSIC 法は、EE-MCMM 法[4]を応用したもので、分子力場と修正 Shepard 内挿法を組み合わせることで、僅かな量子化学計算の結果から大域的なポテンシャル関数を高精度・低コストに生成する。このポテンシャル関数を用いて励起状態ダイナミクスの MD シミュレーションを行った。

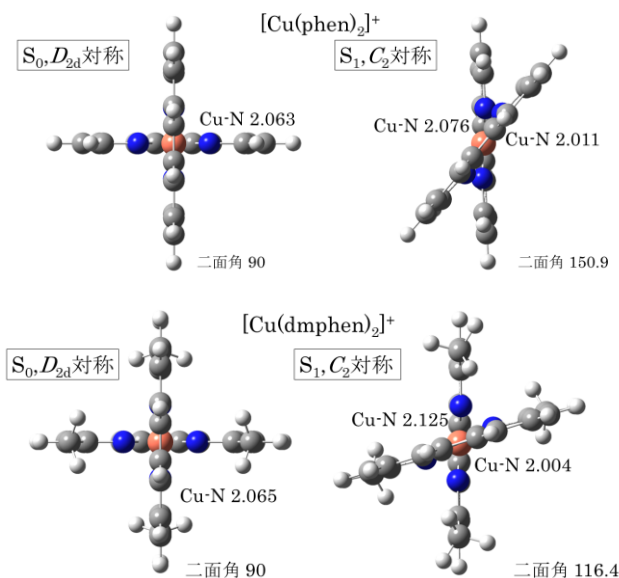


Figure 1. $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ (上段)と $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ (下段)の最安定構造(距離: Å、二面角: 度)

結果

$[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ と $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の S_0 状態と S_1 状態での最安定構造をFig. 1に示す。 S_0 状態では両方の錯体で、二つの配位子のなす角が90度でCu-N間の距離が全て等しい D_{2d} 対称性が最安定となった。一方 S_1 状態では、二つの配位子のなす角が90度から大きく外れ、二つの配位子のCu-N間の距離も異なった C_2 対称性が最安定となった。二つの配位子のなす角は $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ が150.9度、 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ は116.4度だった。 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ ではメチル基がついているために $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ よりも二つの配位子が平行になり辛くなっている。

これらの量子化学計算の情報を基にMMSIC法により S_0 状態と S_1 状態のポテンシャル関数を作成した。まず、錯体のみで励起状態ダイナミクスのMDシミュレーションを行った。ダイナミクス中の S_1 状態のポテンシャルエネルギーの誤差を見積もったところ、 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ で1.5 kcal/mol、 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ で1.5 kcal/molと十分に小さかった。また、1000本の5 psのトラジェクトリーから反応速度を見積もったところ、 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ で98 fs、 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ で27 fsとなった(Fig. 2)。これは実験結果と大きく異なるが、溶媒の影響を考慮していないためと考えられる。溶液中のシミュレーションの結果は当日発表する予定である。

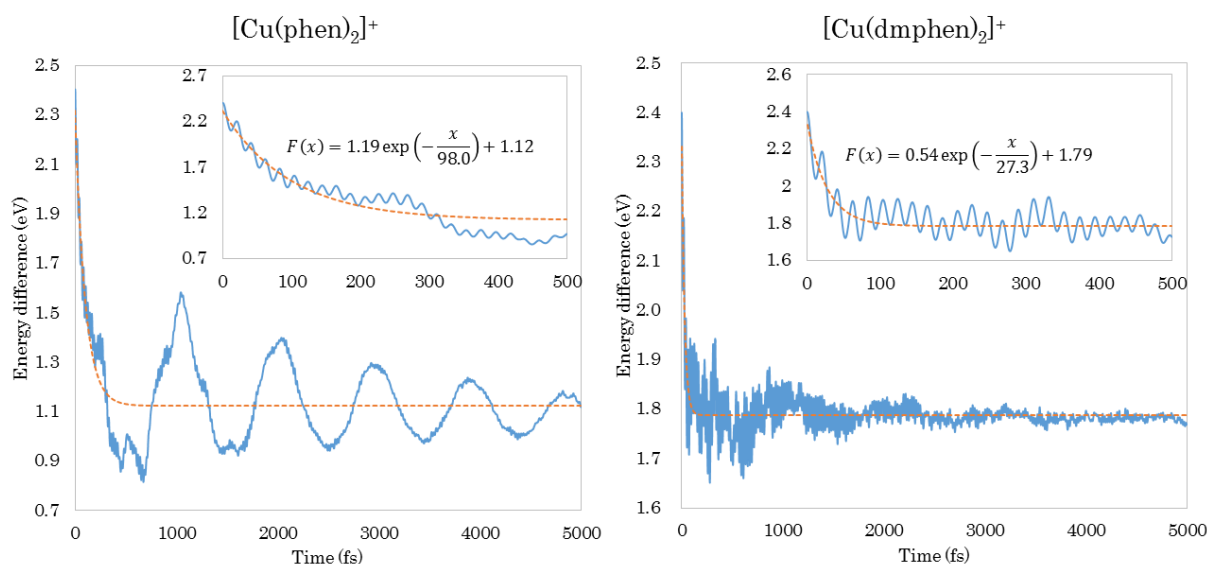


Figure 2. エネルギー差の平均値の時間変化

- [1] M. Iwamura, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 782–791.
- [2] A. V. Mitin, J. Baker, and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7775–7782.
- [3] M. Higashi and S. Saito, in preparation.
- [4] M. Higashi and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 790–803.