

金属多重結合錯体の分子内電荷移動励起状態の理論的研究

¹京大福井謙一研セ, ²首都大院・理工

○中垣雅之¹, 中谷直輝², 榊茂好¹

Theoretical study of charge-transfer excited state of metal-metal multiple bonded complex

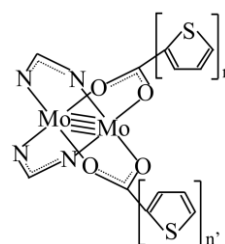
○Masayuki Nakagaki¹, Naoki Nakatani², Shigeyoshi Sakaki¹

¹ *Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan*

² *Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Japan*

【Abstract】 Dinuclear complexes with metal-metal multiple bond have interesting molecular properties because of their unique electronic structures. We investigated excited states of dimolybdenum complex with thiophene-chain ligand ($\text{Mo}_2(\text{DAniF})_2(\text{Th})_2$; $\text{DAniF} = \text{N,N}'\text{-p-dianisyl formamidinate}$ and $\text{Th} = \text{thienyl-2-carboxylate}$) using combination of DMRG-CASSCF and MRMP2 with RASCI method. Emission spectrum from $d_\delta \rightarrow d_\delta^*$ triplet excited state was well-reproduced within 0.1 eV by using CASPT2-optimized Mo-Mo bond distance and large active space. Charge transfer from metal to ligand (MLCT) excited state could not be calculated well by MRMP2 method using reference state obtained by CASSCF and SA-CASSCF calculations. MRMP2 was succeeded to provide both MLCT and $d_\delta \rightarrow d_\delta^*$ excitation states when CASSCF wavefunction for cation was employed.

【序】 金属-金属多重結合を持つ多核金属錯体は、多様な金属間結合に起因する特徴的な分子特性を有し、実験・理論の双方で広く研究が行われている。特に、励起状態における金属-配位子間の電荷移動状態は電気化学・光化学の観点から興味深い。実際チオフェンカルボキシル配位子をもつモリブデン二核錯体(Scheme 1)は、分子内電荷移動(MLCT)励起状態を経由した1電子酸化・還元反応の進行が報告されている[1]。また、アズレン誘導体を *trans* 位にもつ類似のタングステン二核錯体は、低エネルギー領域(1130nm)に特徴的な強い吸収を示す[2]。このような多核金属錯体の励起状態や酸化・還元状態は興味深いが、金属間結合の多配置性のため電荷移動状態の理論的な取り扱いが難しく、密度汎関数法では定性的な再現も十分ではないことから、正しい記述には高精度な電子状態計算が不可欠である。本研究では、DMRG法により広い活性空間を用いた多配置多状態計算を行い、励起スペクトルや酸化還元状態の詳細な解明を試みた。



Model 1: $n=0, n'=0$
 2: $n=1, n'=0$
 3: $n=1, n'=1$

Scheme 1

【計算方法】 構造最適化には DFT(B3PW91)法を用い、エネルギー計算には RASCI を参照関数とする MRMP2 法を用いた。参照軌道を作るためには DMRG-CASSCF 法を用いた。活性空間には反結合性の強い $d_{x^2-y^2}$ 軌道を除いてモリブデンの 4 つの d 軌道及びチオフェンの π 及び π^* 軌道を用いたものと、それらに Mo の 5d と S の 3d に相当する軌道を含めたもの、2 種類を用いた (Fig.1)。遷移金属の内殻電子は Stuttgart-Dresden-Bonn の ECP で置き換え、原子価軌道には triple zeta 基底関数を用いた。その他の原子には、密度汎関数法では cc-pVDZ を用い、DMRG-CASSCF 及び MRMP2 計算では更に C, N, O, S 原子に diffuse 関数を加えた。

【結果・考察】 チオフェンカルボキシル配位子の数を変化させた model 1 から 3 に関して、TD-DFT 法によりいくつかの代表的な汎関数を用いて励起状態を求めたところ、同じ電子状態であっても、汎関数の違いによる励起エネルギーのばらつきは大きく(約 1eV)、また d_{δ} - d_{δ}^* 励起状態と MLCT 状態の大小も汎関数により異なり、全ての実験事実をよく再現する汎関数は見つからなかった。

CASPT2 法を用いて 3 重項状態からの発光エネルギーを求めたところ、DFT 法による最適化構造を用いた場合でも、1.46eV と計算され、実験値(1.31eV)と比較的良好一致を示した。CASPT2 法で求めたポテンシャル曲線から Mo-Mo 結合長を求め、Mo 5d と S 3d 軌道を活性空間に加えた活性空間を用いた場合、1.37eV と計算され、実験値を 0.1eV 以内の誤差で再現することができた(Table 1)。なお、チオフェン鎖を持たない錯体との比較から、 d_{δ} - d_{δ}^* 励起状態はポテンシャルの形状、発光エネルギー共にチオフェン鎖の影響をほとんど受けないことを確認している。

d_{δ} - d_{δ}^* 励起状態と MLCT 励起状態双方を求めるため、チオフェンカルボキシル配位子を 1 つ持つ錯体(model 2)について、MRMP2 法を用い複数の励起状態を求めた。基底状態の CASSCF 自然軌道を参照空間に用いた場合、3 重項の d_{δ} - d_{δ}^* 遷移は CASPT2 法と同等の精度で得られたが、MLCT 状態に帰属される電子状態は 1 重項、3 重項共に得られなかった。同様に State-Average CASSCF 法を用いても MLCT 状態を得ることはできなかった。 d_{δ} - d_{δ}^* 遷移、MLCT 共に d_{δ} 軌道からの 1 電子遷移であることから d_{δ} 軌道から 1 電子抜けたカチオン状態を用いて活性空間を作り MRMP2 計算を行ったところ、Table 2 に示すように d_{δ}^* 及び d_{π}^* 軌道への励起状態より、少し高いエネルギー準位に MLCT 励起状態が得られた。MLCT 状態への遷移エネルギーは 4.11eV と計算され、複数のチオフェンカルボキシル配位子を有する錯体の実験値(2.97eV)に比べかなり高い。チオフェンカルボキシル配位子が 1 つから 2 つに増えると、TD-DFT 法による MLCT 励起エネルギーは約 0.15 eV 低下した。従って、チオフェン鎖の増加により多少の改善は期待される。今後、活性空間の改善、チオフェンの部位の増加 cis, trans による相互作用の違いや励起エネルギーのシフトについても検討する必要がある。当日は、タングステン錯体の結果も示し、金属原子の違いによる電子状態の変化についても考察する。

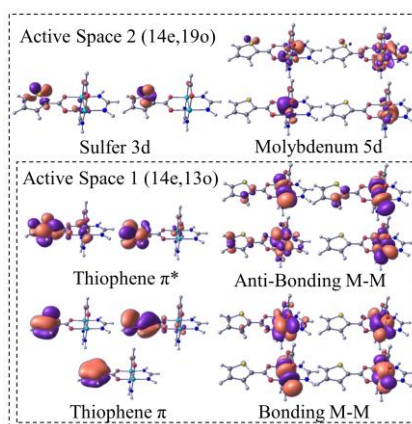


Fig. 1. Active space of complex 2

Table 1. Energy difference between ground and lowest energy triplet states.

Method	$\Delta E(T_1-S_0)$ / eV
DFT(B3PW91)	1.046
CASSCF(14,13)	0.489
CASSCF(14,19)	0.491
CASPT2(14,13)	1.409
CASPT2(14,19)	1.371
exp.	1.305

Table 2. Excitation energy of singlet and triplet states calculated by MRMP2 method.

singlet		triplet	
Assignment	Excitation energy /eV	Assignment	Excitation energy /eV
$d_{\delta} \rightarrow d_{\pi}^*$	3.007	$d_{\delta} \rightarrow d_{\delta}^*$	1.174
$d_{\delta} \rightarrow d_{\pi}^*$	3.072	$d_{\delta} \rightarrow d_{\pi}^*$	2.413
$d_{\delta} \rightarrow d_{\delta}^*$	3.270	$d_{\delta} \rightarrow d_{\pi}^*$	2.446
MLCT	4.114	$d_{\pi} \rightarrow d_{\pi}^*$	3.260
$d_{\pi} \rightarrow d_{\delta}^*$	4.510	MLCT	3.633

【参考文献】

- [1] S. E. Brown-Xu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11428 (2014).
 [2] B. G. Alberding *et al.* *Dalton Trans.* **39**, 1979 (2010).