

トリスビピリジン鉄(II)錯体の電荷移動励起状態とd-d励起状態を記述するモデルハミルトニアンの開発

名大院情報

○井内哲, 古賀伸明

A model electronic Hamiltonian to study charge transfer and d-d excited states of the iron(II) tris(bipyridine) complex

○Satoru Iuchi, Nobuaki Koga

Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan

【Abstract】 Ultrafast electronic relaxation dynamics of iron(II)-tris(bipyridine) complex ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$) has been attracted much interest to understand light-induced spin crossover phenomena. In this complex, after photo-excitation, the metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) singlet excited states relax to the lowest d-d quintet state in ultrafast timescale. For use in molecular dynamics simulations to study such ultrafast relaxation dynamics, we have been developing a model electronic Hamiltonian which can describe all the d-d excited states of $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in computationally cheap fashion. In this study, this model electronic Hamiltonian is extended to describe MLCT excited states besides d-d states. The parameters in model electronic Hamiltonian are determined mainly by using DFT calculations results. The accuracy of model Hamiltonian thus developed is examined by comparing potential energies with those from wavefunction-based electronic structure calculations in other studies.

【序】 トリスビピリジン鉄(II)錯体 ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$) は、金属の d 軌道から配位子の π^* 軌道への電荷移動に由来する metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) 状態が可視光領域に比較的強い吸収強度をもつ。さらに、d-d 遷移に由来する複数の d-d 励起状態も存在する。このため、1 重項の基底状態から MLCT 励起状態に光励起した後、スピン状態変化を伴う超高速緩和が起こる[1]。

このような状態密度の高い励起状態の中で起こる緩和過程の詳細を調べることは、基礎的な意義だけではなく、その基礎知見が例えばスピン変化を利用した光スイッチや記録材料などの応用面でも重要になる可能性を秘める。そのため、鉄(II)錯体の基本的なものの一つとして、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 水溶液の超高速緩和の詳細は、種々の時間分解分光実験で調べられてきている[1]。理論計算では、高精度な量子化学計算に基づいて、d-d 励起状態および MLCT 励起状態のポテンシャルエネルギー面の調査[2]や、項間交差の遷移速度の評価が行われてきている[3]。

我々は非断熱遷移も考慮した分子動力学シミュレーションを用いて、この緩和過程の詳細を理解することを目指している。しかし、CASPT2 などの高精度量子化学計算を用いながらシミュレーションを行うことは、その莫大な計算コストから現状では非現実的である。TDDFT を用いると、記述できる励起状態が限定されてしまう。そこで、量子化学計算の代わりに錯体の励起状態を低コストで計算できる近似的な方法として、これまでに $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 水溶液の d-d 励起状態を計算できるモデルハミルトニアンを開発してきた[4]。本研究では、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 水溶液の光励起後の緩和過程の全容を明らかにすることを目指して、開発してきたモデルハミルトニアンを基に、さらに MLCT 励起状態も同時に簡便に計算できる方法を提案する。

【方法 (理論)】 $(3d)^6$ の電子配置に加えて、 $(3d)^5(\pi^*)^1$ の電荷移動電子配置を表すスレーター行列式を基底にして、モデルハミルトニアンを構築する。ハミルトニアン行列要素は物理化学的描像に基づき、適切な関数形で表現する。関数内のパラメータは、モデルハミルトニアンを対角化した時に得られるポテンシャルエネルギーが、参照データとなる量子化学計算結果を妥当に再現するように決定する。本研究では、DFT 計算で決定した 1 重項基底状態と 5 重項 d-d 状態の構造を内挿・外挿した構造に対して、7 重項 MLCT 状態の DFT 計算を行い、その結果を主な参照データとして利用した。DFT 計算には、TPSSh 汎関数と TZVP 基底関数を用いた。

開発したモデルハミルトニアンを対角化すると、d-d ならびに MLCT 励起状態のエネルギーが同時に決定できる。波動関数は $(3d)^6$ ならびに $(3d)^5(\pi^*)^1$ を表すスレーター行列式の線形結合で書かれるため、モデルの枠組み内という制限つきながらも、原子に働く力やスピン多重度、スピン軌道相互作用や非断熱相互作用の行列要素が解析的に計算可能である。したがって、緩和過程の詳細を直接的に調べる動力学シミュレーションが可能になる。

【結果・考察】 Fig. 1 は本研究で試行的に決めたパラメータを用いて計算したポテンシャルエネルギー曲線である。横軸は 1 重項基底状態と 5 重項 d-d 状態の構造の内挿/外挿である。このパラメータを用いると、参照データである ${}^7\text{MLCT}$ の DFT 計算結果を妥当に再現することを確認できた。同様の座標を横軸にとった CASPT2 のポテンシャルエネルギー曲線[2]と比較すると、 ${}^1\text{MLCT}$ 、 ${}^3\text{MLCT}$ および ${}^5\text{MLCT}$ のポテンシャルエネルギー曲線の特徴が似ていることがわかる。今後、パラメータやモデルハミルトニアンの性質を詳細に検討する必要があるものの、これらの結果は、d-d 励起状態と MLCT 励起状態を同時に妥当に記述する簡便なモデルハミルトニアンを構築できることを強く示唆している。

結果の詳細およびモデルハミルトニアン行列要素の関数形やパラメータなどの詳細は当日に発表する予定である。

【参考文献】

- [1] C. Bressler *et al.* *Science*, **323**, 489 (2009); W. Zhang *et al.* *Nature*, **509**, 345 (2014); G. Auböck and M. Chergui, *Nat. Chem.* **7**, 629 (2015).
- [2] C. de Graaf and C. Sousa, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 3385 (2011).
- [3] C. Sousa, C. de Graaf, A. Rudavskiy, R. Broer, J. Tatchen, M. Etinski, and C. M. Marian, *Chem. Eur. J.* **19**, 17541 (2013); C. Sousa, M. Llunell, A. Domingo, and C. de Graaf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 2351 (2018).
- [4] S. Iuchi, *J. Chem. Phys.* **136**, 064519 (2012); S. Iuchi and N. Koga, *J. Chem. Phys.* **140**, 024309 (2014); S. Iuchi and N. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4789 (2016).

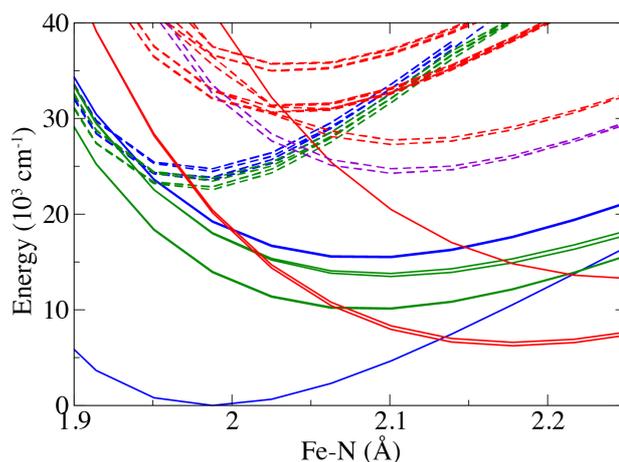


Fig. 1. Potential energy curves of low-lying d-d (solid line) and MLCT (dashed line) states computed by the model Hamiltonian along the linear interpolation between the lowest singlet and quintet state structures. Blue, green, red, and violet lines denote singlet, triplet, quintet, and septet states, respectively.