

1. 緒言

有機エレクトロルミネッセンス素子や色素増感太陽電池などの光電変換デバイスに関する興味から、金属錯体の光物性あるいは新しい光応答機能を有する金属錯体の開発に関する研究が、近年極めて活発に行なわれている。金属錯体の光物性を理解し、制御するためには、その性質がどのような電子的因子のバランスにより実現されるのかを明らかにする必要がある。

我々のグループでは、単独で特徴的な性質を有する分子と複合化された金属錯体（ここではハイブリッド錯体と呼ぶ）の光物性に興味を持ち、ハイブリッド錯体の電子状態を解析する理論研究を行なっている。我々がハイブリッド錯体に注目する理由は、素性が明らかな構成分子とハイブリッド錯体の電子状態の相関に注目すれば、金属錯体の物性発現に重要な電子的因子を明確にしやすと考ええるからである。光エネルギー変換分子素子を開発する観点から、ハイブリッド錯体は活発な実験研究の対象となっており、このような相関に関する知見はハイブリッド錯体を設計する際の指導原理としても重要であると思われる。

電子的因子が複雑に絡み合った金属錯体の光物性を解析する一つの方法は、金属や配位子を置換して物性の変化を検討するものである。このような検討には、電子状態に関する計算シミュレーションは極めて有効な研究手法であると思われる。電子状態理論の進展によって電子励起状態についても定量性が向上する一方、計算機の高性能化によって現実的な分子の取り扱いが可能になっている。従って、電子状態シミュレーションを駆使して、分子構造を自由に変える“化学的”解析を計算機上で行なえば、金属錯体の光物性に関する理解が深まるものと思われる。

本講演では、我々が最近行なったハイブリッド錯体に関する電子論的研究を紹介し、電子状態計算の有用性と本計算化学研究により得られた新しい知見を報告したい。なお、以下に報告する研究は、交換相関項を B3LYP 関数で近似した密度汎関数(DFT)法、Time Dependent DFT(TDDFT)法を用いて行なった。

2. ハイブリッド錯体で実現される電子状態の特徴

近年、“Molecular Square”等の特異な構造を有する集積型錯体が数多く合成されている。このような金属錯体は、複数の金属錯体から構成されるハイブリッド錯体と見なすことができる。この種の錯体について、内部にある空孔が特殊な反応場となる可能性が指摘される一方、特徴的な電気化学的性質、分光学的性質を示すことが報告されている。本研究では、構成モジュールとハイブリッド錯体の電子状態の相関を明らかにする目的で、それぞれの分子の励起スペクトルと分子軌道の性質を比較検討した。

Molecular Square の例として $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4^{8+}$ (1) [en = ethylenediamine; bpy = 4,4'-bipyridine] (図 1) に関する検討を行なった。この分子の励起スペクトルを計算したところ (図 2)、4.07eV(305nm) 及び 4.35eV(285nm) に bpy π - π^* 遷移による強い吸収バンドが計算された。 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4^{8+}$ の励起状態を、 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})_2]^{2+}$, $[\{\text{Pt}(\text{en})\}_2\text{bpy}]^{4+}$, $[\text{Pt}(\text{en})\text{bpy}]_2^{4+}$ など、様々なモジュール錯体と

比較したところ、モジュール錯体の励起状態は、 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4^{8+}$ よりもかなり低エネルギー側にシフトすることが分かった。軌道エネルギー準位の比較を行なったところ、 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4^{8+}$ とそのモジュール錯体の電子状態の違いは、金属に配位子していない bpy の末端あるいは bpy が配位子していない Pt (II) による nonbonding orbital に起因することが分かった。同様の環状構造を有する $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_3^{6+}$ の励起スペクトルは $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4^{8+}$ とよく類似しており、環状構造の形成による nonbonding orbital の準位の変化が、 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4^{8+}$ の電子状態を特徴付けると結論できる。

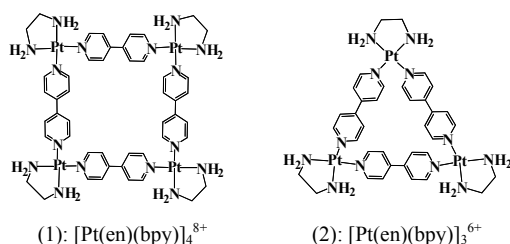


図 1. 検討したハイブリッド錯体の構造

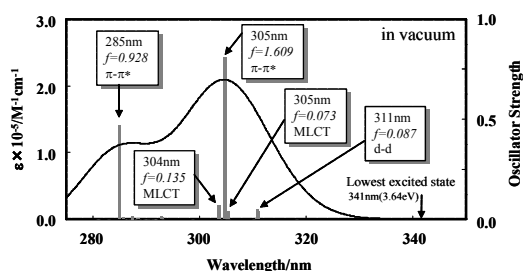


図 2. $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})]_4^{8+}$ の励起スペクトル

3. ハイブリッド錯体の電子状態に対する溶媒効果

最近、Savage ら (*J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 6663) は、tetraphenylporphyrin(TPP)と iridium(III) bisterpyridine 錯体($[\text{Ir}(\text{terpy})_2]^{3+}$)を連結したハイブリッド錯体(TPP-Ir)を合成し、励起波長の選択によって分子内電子移動と分子内エネルギー移動を制御できることを報告した。この錯体の電子過程に関する興味から、我々はその励起状態の性質に関する検討を行なった。

孤立分子の 1 重項基底状態に関するポピュレーション(NBO)解析を行なったところ、TPP から $\text{Ir}(\text{terpy})_2^{3+}$ へ電子が流れこむことが分かった(Table 1)。実験的には、この分子の基底状態はアセトニトリル中で TPP-Ir(III)なる状態であるとされているが、我々の計算は基底状態が $\text{TPP}^+-\text{Ir(II)}$ に相当することを示唆する。この分子の 3 重項状態を計算したところ、この状態は 1 重項よりも安定であり、この状態も $\text{TPP}^+-\text{Ir(II)}$ に帰属できることがわかった。

表 1. 1 重項基底状態における TPP-Ir の電荷分布 (NBO 解析による)

	TPP	$\text{Ir}(\text{terpy})_2$
In vacuum	+0.88	+2.12
In acetonitrile	+0.16	+2.84

このような大きな電荷の偏りがある系では、溶媒和によって電子状態が大きく変化する可能性がある。このため Polarizable Continuum Model (PCM)を用いて、アセトニトリルによる溶媒効果を考慮した計算を行なった。その結果、1 重項状態が 3 重項状態よりも 1.16eV 安定となること、1 重項基底状態が $\text{TPP}^0-\text{Ir(III)}$ に相当することが分かった。この結果は TPP-Ir(III)なる電子状態を実現する上で、溶媒の静電的な reaction field が不可欠であることを示している。これは、この錯体で観測される電子移動とエネルギー移動にも溶媒効果が本質的に重要な役割を演じることを示唆する点でも興味深い。また、我々の計算では 1000nm 近傍の近赤外領域に吸収バンドが現れることを示す結果が得られた。実験的にはこの低い励起状態は観測されていない。今後、この吸収バンドの有無に関する実験的検証が望まれる。

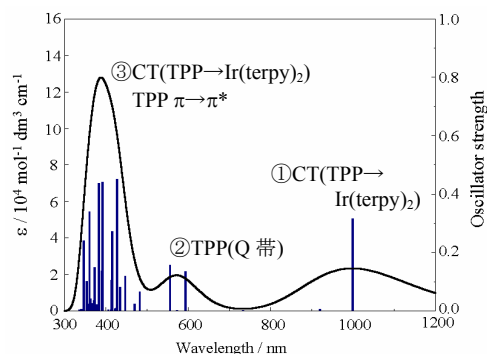


図 3. アセトニトリル中の TPP-Ir の励起スペクトル (計算結果)