

1P118

分子シミュレーションを用いた

ビスジイミン銅(I)錯体における光励起ダイナミクスの理論的解明

(琉大・院理工¹、名大・情報科学²、琉大・理³) ○安慶名麻華¹、井内哲²、東雅大³

Theoretical investigation on photoexcitation dynamics of bis(diimine)copper(I) complex
with molecular simulations

(Univ. of the Ryukyus¹, Nagoya Univ.²) ○Asaka Agena¹, Satoru Iuchi², Masahiro Higashi¹

【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溶媒や置換基によって大きく異なる。例えば、 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ (phen = 1,10-phenanthroline) における反応速度は、ジクロロメタン中で 300 fs、アセトニトリル中で 200 fs と時間分解分光法により測定されている[1]。

また、 S_1 状態から S_0 状態への緩和の速度がジクロロメタン中で 1.8 ps、アセトニトリル中で 1.4 ps と測定されている。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、溶媒や置換基の効果を明らかにする。

【計算方法】本研究では、 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ の光励起ダイナミクスを以下のように解析した。まず、量子化学計算により、配位子間の二面角をさまざまな角度で固定して構造最適化を行い、 S_0 状態と S_1 状態のポテンシャル曲面を作成した。量子化学計算は B3LYP 汎関数を用いた密度汎関数法を使用し、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、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。ポテンシャル関数の作成には、 S_0 状態では 23 点、 S_1 状態では 28 点の構造における二次微分の情報を用いた。このポテンシャル関数を用いて、 S_0 状態に対して 1 ns の MD シミュレーションを行い、1000 個の初期状態を得た。さらに得られた初期状態から、 S_1 状態に対して 5 ps の励起状態ダイナミクスの MD シミュレーションを行った。MD シミュレーションは、錯体のみ、ジクロロメタン中、アセトニトリル中の三つで行った。ジクロロメタンとアセトニトリルのポテンシャル関数は Amber GAFF を用いた。

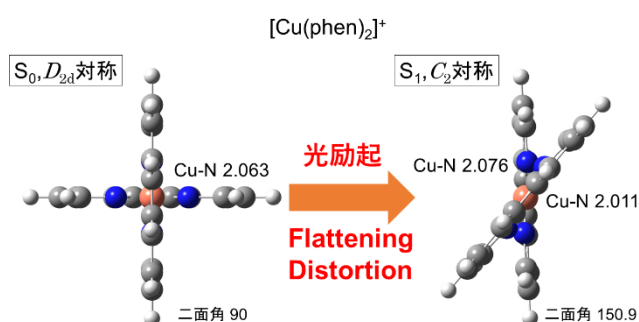


Figure 1. $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ の最安定構造 (距離: Å、二面角: 度)

【結果】 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ の S_0 状態と S_1 状態における最安定構造を Fig. 1 に、二面角に対してエネルギーをプロットしたものを Fig. 2 に示す。 S_0 状態では、二つの配位子のなす角が 90° 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° 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。

1000 個の励起状態 MD シミュレーションから計算した S_0 状態と S_1 状態のエネルギー差の平均値の時間変化を Fig. 3 に示す。平坦化の反応速度を見積もったところ、錯体のみの場合で 98 fs、ジクロロメタン中で 344 fs、アセトニトリル中で 299 fs となり、実験結果とよく一致した。この結果は、溶媒がダイナミクスに大きな影響を与えることを示している。また、ジクロロメタン中と比べてアセトニトリル中の方がエネルギー差が小さくなったが、これは実験の S_1 状態から S_0 状態への緩和速度の大きさと整合している。このエネルギー差の減少は、アセトニトリルが銅原子に配位する exciplex の生成によるものと分かった (Fig. 4)。

次に、コヒーレント振動の解析の結果を Fig. 5 に示す。溶媒によりコヒーレント振動が大きく変化し、 150 cm^{-1} 、 280 cm^{-1} 付近にピークが現れ、実験結果とよく一致した。このピークは、銅と窒素の距離が変化する振動モードに対応することが基準振動解析により明らかになった。本研究ではこのように $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ の光励起ダイナミクスを明らかにした。また、置換基がダイナミクスに影響を与えることが分かっている。さらに当日は、置換基の効果についても議論する予定である。

【謝辞】 本研究は(公財)日本科学協会「笹川科学研究助成」(研究番号: 28-335)の支援により行いました。ここに感謝いたします。

[1] L. Hua, M. Iwamura, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2067–2077.

[2] A. V. Mitin, J. Baker, and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7775–7782.

[3] M. Higashi and S. Saito, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, in press.

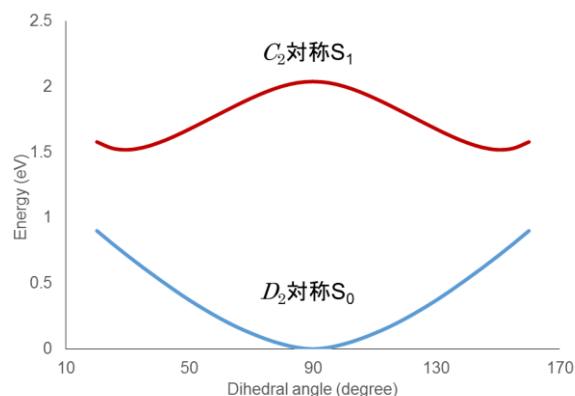


Figure 2. 二面角に対するポテンシャルエネルギー

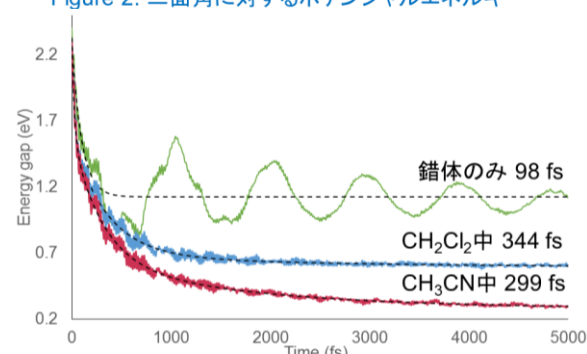


Figure 3. エネルギー差の平均値の時間変化

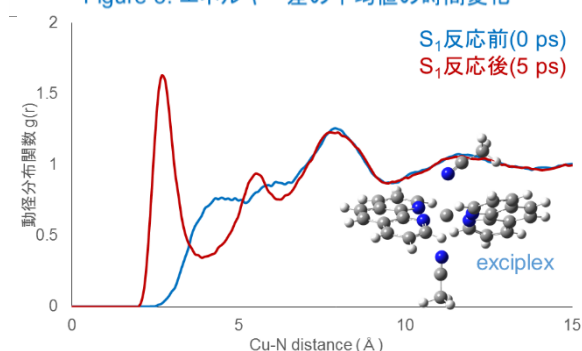


Figure 4. CH_3CN の反応前後の動径分布関数

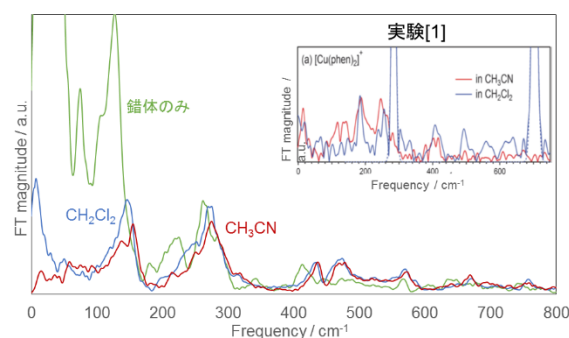


Figure 5. コヒーレント振動