

13 族元素含有有機金属錯体の特異な光学特性の機構解明

Investigation of optical properties of organometallic complexes containing group 13 elements

京都大学 大学院地球環境学堂 地球親和技術学廊 伊藤 峻一郎

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、13 族元素を含有する金属錯体の光学特性について、量子化学計算を用いた解析を行ってきた。当研究室ではこれまでに、13 族元素であるホウ素やアルミニウム、ガリウムなどを中心元素とする種々の錯体を合成し、それらの吸収・発光特性に関する評価を行ってきた。特に、置換基の位置や数が異なる種々のジイミンホウ素錯体を合成したところ、1,3 位に置換基をもたない 3Ph においてのみ効率よい溶液発光をしめした(図 1a)。今回、この原因を調査するため、Gaussian 16 を用いた密度汎関数理論(DFT)計算並びに時間依存 DFT 計算、Molpro を用いた制限活性空間自己無撞着場(RASSCF)法による円錐交差構造の最適化およびエネルギー計算を行って化合物の電子状態を評価した。

対象とする分子は図 1a に示した分子で、代表例として 3Ph および 4Ph に対する計算結果を図 1b,c に示す。基底状態・励起状態の構造最適化は CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)のレベルを採用した。さらに、基底状態 S_0 と励起状態 S_1 のエネルギー曲面が交わる円錐交差の極小エネルギー構造を、RASSCF 法によって得た。また、励起状態の最安定構造と円錐交差の内部座標を内挿して得られた構造のエネルギー計算により、円錐交差に至る活性化エネルギーを見積もった。結果として、溶液発光を示す 3Ph は、溶液発光を示さない 4Ph に比べて円錐交差に至る活性化エネルギーが高いため失活しにくいことが示唆された。したがって、置換基の置換位置の違いによって、励起状態の分子の構造変化の起こりやすさが変化し、発光特性を制御できることが明らかとなった。

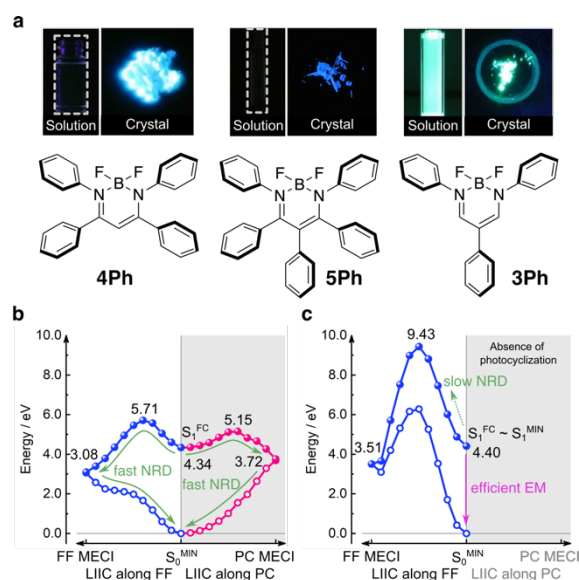


図 1. (a) ジイミンホウ素錯体の構造と溶液・結晶における発光の様子。(b) 3Ph および (c) 4Ph のポテンシャルエネルギー曲線。

発表論文(謝辞あり)

1. Ito, S.; Hashizume, M.; Taka, H.; Kita, H.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Mater. Chem. Front.* **2023**, 7 (20), 4971–4983. <https://doi.org/10.1039/D3QM00761H>.