

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K05747

研究課題名(和文) 遷移金属錯体の励起状態における超高速緩和ダイナミクスの理論的解明

研究課題名(英文) Theoretical investigation on ultrafast electronic relaxation dynamics in transition metal complexes

研究代表者

井内 哲 (Iuchi, Satoru)

名古屋大学・情報学研究科・助教

研究者番号：50535060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：基本的な錯体であるトリス(ビピリジン)鉄(II)錯体の励起状態を高速計算できるモデル電子ハミルトニアンを開発し、分子動力学シミュレーションに適用できる励起状態計算の一つの方法として発展させた。このモデルハミルトニアンを用いた非断熱分子動力学計算を通じて、トリス(ビピリジン)鉄(II)錯体の励起状態で起こる超高速の緩和ダイナミクスの詳細を調べた。その結果、実験・計算の両面から緩和ダイナミクスの詳細に関する議論が続いているトリス(ビピリジン)鉄(II)錯体の光励起後の緩和経路に関する新たな知見を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属錯体の複雑な電子励起状態で起こる緩和ダイナミクスの解明は基礎科学ならびに光科学技術の基礎知見の両面の視点から重要である。緩和ダイナミクスの解明には、複雑な励起状態とそのダイナミクスを扱うための計算方法の発展が必要であり、本研究課題にて基本的な錯体を対象に実行した一連の計算は、その発展の一つに位置づけられる。また、本研究結果に基づき、種々の遷移金属錯体の緩和ダイナミクスを追跡する一つの計算方法に発展できる可能性があると考えている。

研究成果の概要(英文)：We have developed a model electronic Hamiltonian to compute excited states of a prototypical tris(bipyridine)iron(II) complex in a computationally cheap fashion for the use in molecular dynamics simulations. Through nonadiabatic molecular dynamics simulations by using the developed model Hamiltonian, we have studied the electronic relaxation dynamics in detail and successfully provided the insight into relaxation pathways after photoexcitation.

研究分野：理論化学

キーワード：遷移金属錯体 励起状態ダイナミクス モデルハミルトニアン 分子シミュレーション

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体は多くの場合、多様な励起状態をもつ。金属から配位子への電荷移動遷移に由来する MLCT 励起状態が可視光領域で吸収強度をもつ鉄( )ポリピリジン錯体は、太陽光エネルギー変換の観点で注目されている。しかし、d 軌道間の遷移に由来する複数の MC (metal centered) 励起状態(あるいは d-d 励起状態)もエネルギー的に近接する錯体では、MLCT への光励起後、MC 状態を介してスピン状態や構造変化を伴う超高速の緩和が起こる。MC 状態への緩和を抑えて MLCT 励起状態を長寿命化できれば、例えばルテニウム( )の代わりに鉄( )を用いた効率的な色素増感太陽電池につながりうる。光励起後の緩和を制御できれば、スピン状態の変化を利用した光スイッチング・記録材料の設計指針につながる可能性がある。つまり、緩和ダイナミクスの分子論的理解は、状態密度が高い励起状態で起こるダイナミクスの理解という基礎的な意義があるだけでなく、光科学技術の設計指針につながりうる基礎知見の観点からも興味を持たれている。

このような背景から、種々の時間分解分光によって、鉄( )ポリピリジン錯体などの遷移金属錯体の緩和ダイナミクスの実時間観測が行われてきている。同時に、実験結果に基づき、分子レベルでメカニズムを解釈するための理論計算も重要と考えられる。無輻射遷移もあらわに考慮する非断熱の分子動力学(MD)計算は、そのための有用な理論計算方法となりうるが、鉄( )錯体などの遷移金属錯体に対して、量子化学計算を直接用いる非断熱 MD 計算は容易ではない。励起状態の計算において、汎用的な密度汎関数理論(DFT)では計算できる励起状態が限定され、適用範囲が広い高精度な多参照理論計算等では、計算コストが膨大になってしまうからである。したがって、遷移金属錯体の緩和ダイナミクスを扱う非断熱 MD を低計算コストで実現させるため、量子化学計算の代わりとなる計算方法を発展させることも重要な課題である。

研究代表者はこれまでトリス(2,2'-ビピリジン)鉄( )錯体を対象に多数の MC(d-d)励起状態を高速計算できる量子化学的なモデルハミルトニアンを開発し、量子化学計算の代わりにこのモデルハミルトニアンを用いた励起状態 MD を実現してきた。このモデルハミルトニアンの方法を発展させれば、スピン状態変化や構造変化を伴う遷移金属錯体の緩和ダイナミクスを解明する高速な非断熱 MD を展開するための一つの方法となりうると考えた。さらに、それを基にした非断熱 MD を駆使できれば、光科学技術の分子設計の提案にもつながりうると考え、本研究課題を着想した。

### 2. 研究の目的

本研究課題では、3 種類のスピン状態(1, 3, 5 重項)があり、時間分解分光研究が進む鉄( )錯体を対象に、研究代表者が開発してきたモデルハミルトニアンを発展させ、緩和ダイナミクス解明に向けた非断熱 MD を実行することを目指した。具体的には、鉄( )錯体を対象に以下の事柄を目的とした。

- (1) 代表的な鉄( )ポリピリジン錯体を対象に MC(d-d)・MLCT 励起状態を同時に高速計算する方法を開発する。
- (2) 開発した方法を用いて、光励起後の超高速緩和ダイナミクスを追跡するシミュレーションを実行する。
- (3) 種々の鉄( )錯体に応用するための汎用化を行う。
- (4) 非断熱 MD を駆使して種々の鉄( )錯体の緩和ダイナミクスを系統的に比較するとともに緩和ダイナミクス理解の深化をはかる。

### 3. 研究の方法

上記の研究目的に鑑み、以下の方法で研究を進めた。

(1) プロトタイプの一つであるトリス(2,2'-ビピリジン)鉄( )錯体を対象にした。上述の通り、この錯体の MC(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が、MLCT 励起状態の計算については適用外であった。そこで、モデルハミルトニアンにおいて、金属(M)から配位子(L)への電荷移動(CT)に対応する MLCT 電子配置に関する行列要素を表現する関数形を新たに決定した。これを基に、これまで開発してきた方法を拡張する形で、MC ならびに MLCT 励起状態を同時に計算できるモデルハミルトニアンを構築し、プログラム開発を行った。

(2) 開発したモデルハミルトニアンと surface hopping 法を組み合わせ非断熱 MD を実行し、光励起 1 重項 MLCT 状態から準安定な 5 重項 MC 状態へのサブピコ秒の超高速緩和過程を追跡した。

状態密度の高い複雑な励起状態ゆえに、モデルハミルトニアンの開発に多くの困難が伴い、研

究期間内に研究目的の(3)(4)に相当する研究には残念ながら至らなかった。

#### 4. 研究成果

本研究課題の成果は、トリス(2,2'-ピリジン)鉄( )錯体を研究対象に、(1) MC・MLCT 励起状態を同時に高速計算できるモデルハミルトニアンの開発、ならびに(2)モデルハミルトニアンを用いた非断熱 MD による超高速緩和ダイナミクスの追跡、の観点から以下の通りにまとめられる。

(1) 開発したモデルハミルトニアンを用いてポテンシャルエネルギー曲線を計算したところ、モデルハミルトニアン構築の際に参照した DFT・TDDFT 計算結果の特徴を再現していることが確認できた。高精度な波動関数理論である CASPT2 を用いた類似計算による参考文献中のポテンシャルエネルギー曲線と比較したところ、その特徴を再現していることも確認できた。また、励起状態ダイナミクスを追跡するためのシミュレーションに必要な要素(エネルギーの核座標に対する微分やスピン軌道相互作用、遷移双極子モーメント)も計算可能とした。より低い計算コストでのシミュレーションを目指し、並列化などによるプログラムの高速化も行った。開発したモデルハミルトニアンを用いて水溶液中の錯体の基底状態に対する MD を実行し、電子吸収スペクトルを計算したところ、実験スペクトルの特徴を再現できていることが示された。これらにより、超高速緩和ダイナミクスを追跡するシミュレーションを現実的な計算コストで実行するための一つの方法になったと考えられる。

(2) トリス(2,2'-ピリジン)鉄( )錯体の光励起 1 重項 MLCT 状態から準安定な 5 重項 MC 状態へのサブピコ秒の超高速緩和ダイナミクスは、実験・計算の両面から研究されてきている。しかし、緩和経路の詳細に関しては、3 重項の MC 励起状態が緩和に関与しているか否かといった基本的な議論が続いている。そこで本研究課題では、(1)のモデルハミルトニアンを用いた非断熱 MD によって緩和経路の解析を試みた。計算の結果、1 重項 MLCT 励起状態の population は急速に減衰し、サブピコ秒で 5 重項 MC 状態の population が 1 に近づくことが確認された(図 1 参照)。この結果は、光励起後にはほぼ 1 の量子効率で 5 重項 MC 状態に緩和するという実験結果と矛盾しておらず、量子化学計算の代わりにモデルハミルトニアンを用いた計算アプローチの有用性が示されたと考えられる。

また、緩和経路の詳細な解析を試みた結果、本シミュレーションでは、3 重項 MC 励起状態を経由する経路が主であるが、MLCT 励起状態から準安定な 5 重項 MC 状態への直接的な緩和経路も含まれるという結果が示された。また、別の鉄( )ポリピリジン錯体の緩和過程に対する最近のシミュレーション研究の結果(T. Rozgonyi *et al. Commun. Chem.* 2023, 6, 7)と、我々のシミュレーション結果との比較は、鉄( )ポリピリジン錯体の光励起後の緩和には 3 重項 MC 励起状態が関与することを支持している。これらの成果をまとめた論文は、研究期間終了後に掲載が決定・出版されている(S. Iuchi and N. Koga, *J. Phys. Chem. Lett.* 2023, 14, 4225-4232)。

モデルハミルトニアンの開発に想定以上に時間を費やしたため、以上の通り、本研究期間では、結果として研究対象はトリス(2,2'-ピリジン)鉄( )錯体だけに絞られた。しかし、モデルハミルトニアンは他の鉄( )ポリピリジン錯体にも基本は拡張できると考えられる上、他の金属錯体への拡張可能性を考慮した形で開発されている。また、モデルハミルトニアンを用いたシミュレーションの有用性が示されたことから、種々の遷移金属錯体の緩和ダイナミクスを追跡するための一つの計算方法の基盤を提案できたと考えられる。

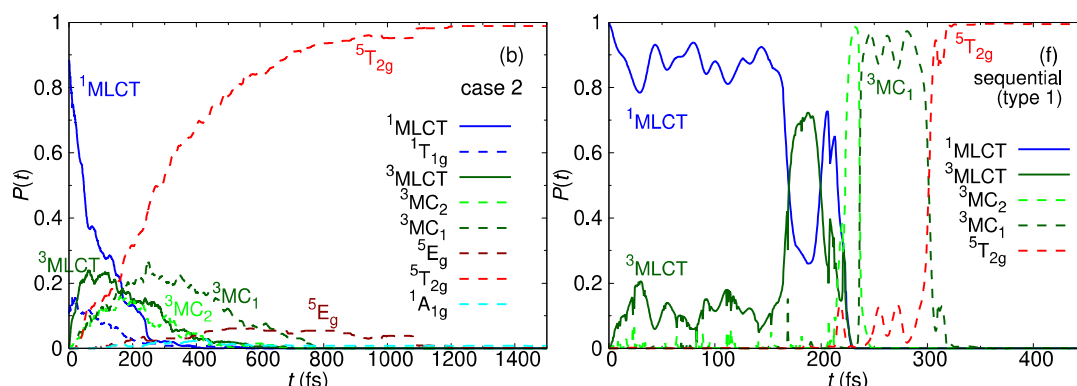


図 1 : 開発したモデルハミルトニアンと surface hopping 法を組み合わせたシミュレーションによって計算された、光励起後の population の時間変化(左図)と、一本のトラジェクトリーに沿った時間変化の例(右図)。詳細な解析から、3 重項 MC 状態が関与する緩和経路が主である結果が示された。Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. Lett.* 2023, 14, 4225-4232. Copyright 2023 American Chemical Society.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>S. Iuchi and N. Koga   | 4. 巻<br>42            |
| 2. 論文標題<br>A model electronic Hamiltonian to describe low-lying d-d and metal-to-ligand charge-transfer excited states of [Fe(bpy)3]2+ | 5. 発行年<br>2021年       |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Computational Chemistry   | 6. 最初と最後の頁<br>166-179 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1002/jcc.26444   | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）  | 国際共著<br>-             |

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 3件/うち国際学会 3件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>井内 哲、古賀 伸明                                    |
| 2. 発表標題<br>トリスビピリジン鉄(II)錯体の励起状態ダイナミクスに関する分子動力学シミュレーション研究 |
| 3. 学会等名<br>第16回分子科学討論会                                   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Satoru Iuchi   |
| 2. 発表標題<br>Non-adiabatic molecular dynamics simulation of excited state dynamics of [Fe(bpy)3]2+ using a model electronic Hamiltonian |
| 3. 学会等名<br>The 8th Quantum Science Symposium in ICCMSE 2022 (招待講演) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>井内 哲、古賀 伸明   |
| 2. 発表標題<br>動力学計算のための鉄(II)錯体の電荷移動励起状態とd-d励起状態を同時計算するモデルハミルトニアン |
| 3. 学会等名<br>第23回理論化学討論会  |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Satoru Iuchi  |
| 2. 発表標題<br>Molecular dynamics simulations of ultrafast electronic relaxation dynamics in an iron(II) complex |
| 3. 学会等名<br>15th International Workshop on Quantum Reactive Scattering (招待講演) (国際学会)                          |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>井内 哲, 古賀 伸明  |
| 2. 発表標題<br>トリスピビリジン鉄(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 |
| 3. 学会等名<br>第12回分子科学討論会  |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Satoru Iuchi   |
| 2. 発表標題<br>Molecular dynamics simulations of light-induced spin crossover in an iron(II) complex: a model electronic Hamiltonian approach |
| 3. 学会等名<br>4th Computational Chemistry Symposium in ICCMSE2018 (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2018年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|-------|---------------------------|-----------------------|----|
| 連携研究者 | 古賀 伸明                     | 名古屋大学・情報学研究科・教授       |    |
|       | (Koga Nobuaki)            |                       |    |
|       | (80186650)                | (13901)               |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|