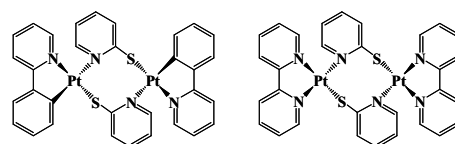


1P23 燐光性ピリジンチオラト架橋白金(II)二核錯体の項間交差に関する理論的研究

(京大院工) ○齋藤 健、中尾 嘉秀、榎 茂好

Ken.Saito@t01.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 可視域に燐光を示す錯体は、高効率な発光素子への応用が期待され、活発に研究されている。燐光の量子収率や励起状態寿命は、一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差に大きく依存するため、項間交差に関する研究は多数行われている。しかし、そのほとんどは単核錯体に関する研究であり¹、二核錯体の研究例は少ない。我々は、ピリジンチオラト架橋フェニルピリジン配位白金(II)二核錯体 **1** と類似のビピリジン配位白金(II)二核錯体 **2** (Scheme 1)^{2,3} を理論的に検討し、スピン-軌道相互作用カップリング定数を求め、どのような項間交差が起こり易いのかを明らかにした。



Scheme 1

【方法】 錯体 **1**、**2** に関して、 S_1 、 T_1 、 T_2 状態の電子状態を CAS-CI 法から求めた。得られた波動関数と Breit-Pauli ハミルトニアン H' からスピン-軌道相互作用カップリング定数 $\langle \Psi_S | H' | \Psi_T \rangle$ を求めた。以上の計算は GAMESS で行った。

【結果と考察】 錯体 **1** は (1) 光吸収によって S_1 状態 (singlet metal-to ligand charge transfer ($^1\text{MMLCT}$) 状態) に励起した後に T_1 状態 ($^3\text{MMLCT}$ 状態) から燐光を放出すること、(2) S_1 状態とほぼ同じエネルギー領域に T_2 状態 (T_1 状態と対称性の異なる $^3\text{MMLCT}$ 状態) があること、(3) 光吸収から発光までの過程で Pt-Pt 間距離が短くなる構造変化が起きることがこれまでに我々が行った研究や文献² で報告されている。そこで、 S_1 状態から T_1 状態への項間交差と S_1 状態から T_2 状態への項間交差のどちらが起こり易いのかをスピン-軌道相互作用カップリング定数から検討した。

Figure 1 に示すように、**1** の S_1 - T_1 間のスピン-軌道相互作用カップリング定数は S_1 - T_2 間のカップリング定数よりも Pt-Pt 間距離に関わらず大きい。また、 T_2 状態のほうが T_1 状態よりもエネルギー的に S_1 状態に近く、 S_1 - T_2 遷移の Franck-Condon 因子は S_1 - T_1 遷移よりも大きいと考えられる。したがって、 S_1 状態から T_2 状態への項間交差のほうが S_1 状態から T_1 状態への項間交差よりも起こり易いと言える。 S_1 - T_1 間と S_1 - T_2 間のスピン-軌道相互作用カップリング定数の相違は波動関数の対称性から説明できる。錯体 **1** は C_2 対称であるが、Pt-Pt 間方向の対称性に注目すると C_{2v} 対称とみなすことができる。この場合、スピン-軌道相互作用ハミルトニアンは Pt-Pt 間方向に関して反対称であり⁴、Pt-Pt 間方向に関して反対称な S_1 状態と T_1 状態とのカップリング定数は $\langle \text{反対称} | \text{反対称} | \text{反対称} \rangle$ となる。一方、Pt-Pt 間方向に関して反対称な S_1 状態と全対称な T_2 状態とのカップリング定数は $\langle \text{反対称} | \text{反対称} | \text{全対称} \rangle$ となる。このため、 S_1 - T_2 間のカップリング定数は S_1 - T_1 間よりも大きくなる。錯体 **2** のスピン-軌道相互作用カップリング定数も **1** と同様の傾向を示したが、 S_1 - T_1 間と S_1 - T_2 間のカップリング定数の差は **1** よりも小さかった。

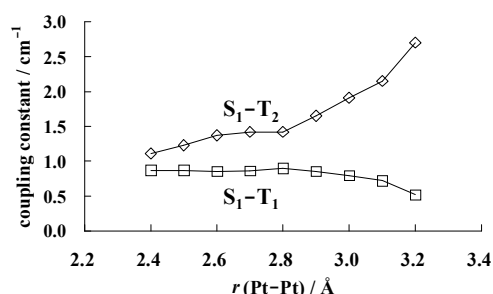


Figure 1. Spin-orbit coupling constants between S_1 and T_1 states and between S_1 and T_2 states.

(1) Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13295. (2) Koshiyama, T.; Omura, A.; Kato, M. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1386. (3) Kato, M.; Omura, A.; Toshikawa, A.; Kishi, S.; Sugimoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3183. (4) Sidman, J. W. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 644.