

ADF: 相対論を考慮した励起状態計算

ADF (Amsterdam Density Functional software) は、密度汎関数法 (DFT) に基づく量子化学計算ソフトウェアで、均一系・不均一系触媒から無機化学、重元素化学、生化学、各種分光學まで幅広い分野の研究に利用されています。ADFでは、相対論のZeroth-Order Regular Approximation (ZORA) 法を採用することで、Time-Dependent DFT (TDDFT) によるスピン軌道相互作用を考慮した励起状態の計算が可能です。本稿では、有機ELや太陽電池に用いられる遷移金属を含む色素材料の計算事例^{1,2)}を紹介します。

■リン光性遷移金属錯体の発光寿命の予測

有機ELデバイスに使用されるイリジウム錯体などのリン光性有機金属錯体は、中心金属の強い重原子効果により、本来禁制であるはずの3重項励起状態からの発光が可能になります。重原子が持つ大きなスピン軌道相互作用が働く系では、縮退していた3重項励起状態は3つの副準位に分裂し(ゼロ磁場分裂)、各副準位は近接の1重項励起状態と混合することで比較的強い振動子強度を獲得します。

ADFでは、Dirac方程式の近似理論であるZORA法に基づく相対論的ハミルトニアン³⁾の採用により、スピン軌道相互作用までを考慮した各種スペクトル(NMR, ESR, UV/Visなど)の計算が可能です。ZORAハミルトニアンは、scalar relativistic (SR) と spin-orbit coupling (SOC) を含む2つの項に分けて書くことができます。

$$H^{ZORA} = H^{SR} + H^{SOC} \quad (1)$$

TDDFTとの組み合わせではSOCをself-consistentlyに考慮できることに加え、SOCを摂動論的に含めることも可能です。

Mori¹⁾は、白金族金属 (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) を中心金属として有する23種類の有機金属錯体を対象に、ADFのZORA法によるリン光発光の発光寿命とゼロ磁場分裂の予測精度を確かめました。図1に示すとおり、発光寿命の実験値の傾向(寿命が3桁以上変わる)が計算により完全に再現できていることがわかります。彼らは、摂動論と気相中の計算との比較により、ゼロ磁場分裂と発光寿命の定量的な予測にはSOCをself-consistentlyに考慮することに加えて、溶媒効果を考慮に入れたモデル計算(COSMO法)を行うことが重要であることを示しました。

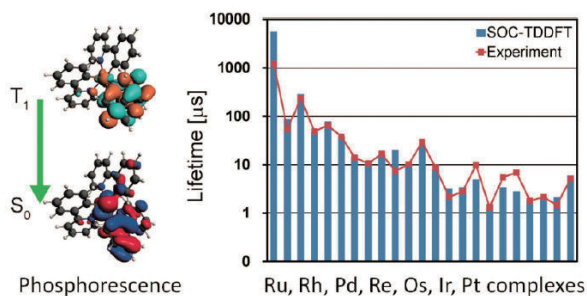


図1 23種類のリン光性遷移金属錯体の発光寿命の計算値と実験値

■Ru/Os錯体の近赤外領域の吸収スペクトル

色素増感太陽電池の外部量子効率 (IPCE) は、用いられる色素材料の集光能力に大きく依存します。1991年のGrätzelらによるポリピリジンルテニウム錯体 (N3) を色素として用いた報告以降、中心金属としてルテニウム (Ru) を有する色素材料の開発が盛んに行われてきました。また、オスmium (Os) を中心金属に用いた増感剤の報告もなされています。5d遷移金属であるOsではその大きなスピン軌道相互作用の効果を無視することはできません。

Ronca²⁾は、RuとOsを中心金属に持つ5種類の色素増感太陽電池用色素の吸収スペクトルの計算を行いました。彼らは、SOCまでを含めた場合と scalar relativisticのみを考慮した場合の2つの計算を行い、吸収スペクトル計算におけるスピン軌道相互作用の影響を調べました。図2は [Os(dcbpy)₂(SCN)₂]⁴⁺の吸収スペクトルの実験値と計算値を比較したのになります。図に示されるとおり、長波長領域におけるスピン軌道相互作用の影響が大きいくことがわかります。パウリの排他原理から3重項が最低励起状態になりますが、吸収スペクトルにおける両者の違いはOsの持つ大きなスピン軌道相互作用により3重項が1重項から振動子強度を獲得した結果になります。色素増感太陽電池に用いられる色素の持つべき性質として、太陽光スペクトル(近赤外領域まで及ぶ)と吸収領域が重なり、かつその吸光係数が大きいことが挙げられますが、長波長領域の吸収スペクトルの予測にはSOCの影響が無視できないことがわかります。

- 1) K. Mori et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, DOI: 10.1039/C3CP55438D
- 2) E. Ronca et al., *J. Phys. Chem. C*, 2014, DOI: 10.1021/jp500869r

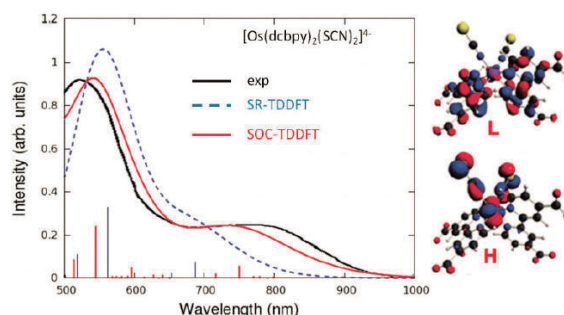


図2 [Os(dcbpy)₂(SCN)₂]⁴⁺の吸収スペクトル。計算値はScalar (青色点線)とSpin-Orbit (赤色実線)の2つを示す。