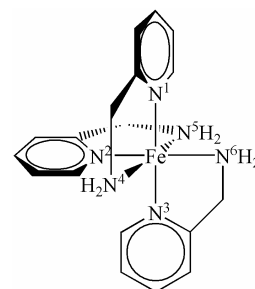


【序】光誘起スピン転移 (LIESST) は, 光によって錯体のスピン状態が低スピン状態 (LS) と高スピン状態 (HS) の間で転移する現象であり, 分子スイッチへの応用が期待されている. この現象は光吸収による励起 LS の生成と, 励起 LS から中間スピン状態 (IS) への項間交差, および IS から HS への項間交差で進行すると考えられている¹.

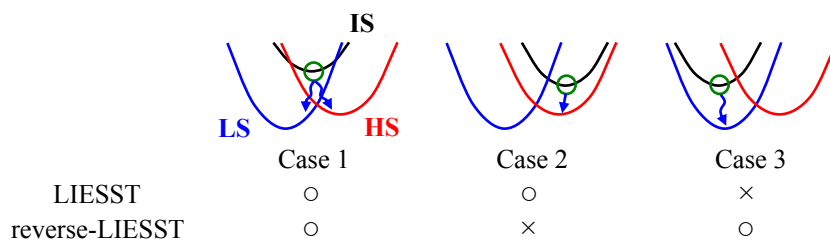
LIESST錯体は20年以上前に発見され, その機構も提案されているが, 今日でも報告例は少なく, 実用可能なものも見いだされていない. LIESSTのこれまでの理解は, Tanabe-Suganoダイアグラムにより見積もられた励起エネルギーを単純につないだ定性的なポテンシャル曲面に基づいており, 分子設計に指針を与えるには不十分であった. LS, IS, HSのポテンシャル曲面と, それらの間の緩和に関する定量的な知見が必要である. 本研究では, 典型的な LIESST錯体である, $mer-[Fe^{II}(2-pic)_3]^{2+}$ (Scheme 1, pic = picolylamine)¹ について電子状態計算を行い, ポテンシャル曲面からLIESST機構の詳細や支配因子を検討した.



Scheme 1.
 $mer-[Fe^{II}(2-pic)_3]^{2+}$

【計算方法】最安定な LS, IS, HS の構造とポテンシャル曲面を B3LYP 法により求めた. ポテンシャル曲面は LS と IS の安定構造の間と, IS と HS の安定構造の間を線型に構造変化させて作成した (Linear internal coordinate)². ポテンシャル曲面間の緩和の起こりやすさは, Breit-Pauli 型ハミルトニアンを用いて算出したスピン-軌道相互作用定数(SOC)で評価した. 基底関数は, 鉄の内殻電子を有効内殻ポテンシャルでおきかえ, 原子価電子は(311111/22111/411/1)基底で表した. 配位子には cc-pVDZ を用いた. 重要な構造については, 異なるスピン状態にある鉄錯体の相対エネルギーを見積もるために Hartree-Fock 交換項の割合を小さくした B3LYP* 法³と, 配位子に cc-pVTZ を用いてエネルギー変化を求めた. プログラムは, Gaussian 03(Rev. D02)と GAMESS を使用した.

【結果と考察】LSとHSの構造およびスピン転移に伴う構造変化は, Kondoらの計算結果⁴をよく再現した (Table 1). HSの構造は実験値も再現している⁵. LSからHSへ転移することにより, Fe-N結合は 0.2 Å程度長くなり, 特にFe-N_{NH₂}結合の変化が大きいたことが確かめられた. ISでは三つの安定構造を得たが (Table 1 のIS-a, IS-b, IS-c), これらはLSに比べて長くなっているFe-N結合が異なる. Scheme 2 に示したように, ISの安定構造 (緑丸) とその構造における各スピン状態の相対安定性から, LIESSTが起こりえるか否かを判断できる⁶. LSとHSの双方への項間交差を起こすにはCase 1, HSへの項間交差を起こすにはCase 2, LSへの項間交差を起こすにはCase 3 が満たされる必要がある.



Scheme 2. Relation between potential energy surfaces of LS, HS, and IS.

Table 1. Equilibrium geometries and their relative energies^a of *mer*-[Fe^{II}(2-pic)₃]²⁺ in LS, HS, and IS.

	LS (singlet)	IS-a (triplet)	IS-b (triplet)	IS-c (triplet)	HS (quintet) ^b	
Relative energies / kcal mol ⁻¹						
	0.0	8.3	8.8	9.1	-8.9	
	Bonds / Å					$\Delta R_{\text{HS-LS}}$ ^d
Fe-N ¹	2.063 (2.018) ^c	2.189	2.039	2.244	2.247 (2.229)	0.184 (0.211)
Fe-N ²	2.072 (2.026)	2.192	2.230	2.046	2.253 (2.236)	0.181 (0.210)
Fe-N ³	2.055 (2.015)	2.247	2.041	2.168	2.243 (2.205)	0.187 (0.190)
Fe-N ⁴	2.067 (2.064)	2.051	2.197	2.282	2.268 (2.289)	0.202 (0.225)
Fe-N ⁵	2.076 (2.075)	2.056	2.297	2.222	2.275 (2.284)	0.199 (0.209)
Fe-N ⁶	2.073 (2.071)	2.289	2.203	2.059	2.287 (2.294)	0.215 (0.223)

^a The energy of LS (singlet) geometry was taken to be standard. ^b The average values of Fe-N distances in experiment⁵, our calculation, and calculation by Kondo, M. *et al.*⁴ are 2.187–2.206 Å, 2.262 Å, and 2.256 Å, respectively, in HS complex.

^c In parentheses are the results obtained by Kondo, M. *et al.*⁴ ^d The average values of $\Delta R_{\text{HS-LS}}$ in experiment⁷, our calculation, and calculation by Kondo, M. *et al.*⁴ are ~0.18 Å, 0.195 Å, and 0.211 Å, respectively.

Figure 1に、*mer*-[Fe^{II}(2-pic)₃]²⁺のIS-aを経たポテンシャル曲面を示した。IS-aの構造において、LSとHSの双方がISよりも安定に存在している。即ち、ポテンシャル曲面の相対関係はCase 1 (Scheme 2)に相当し、ISからLSとHSの両方への項間交差が起こり得ることが示された。B3LYP*法はLSに比べてHSを不安定に見積もったが (Figure 1)、ポテンシャル曲面の相対関係は変わらない。また、HSからLSへ転移する際の障壁は約13 kcal/molであり、低温ではHSを保持できることが確かめられた。IS-bとIS-cのそれぞれを経たポテンシャル曲面も、Figure 1とほぼ同じであった。SOC定数の結果については、当日発表する。

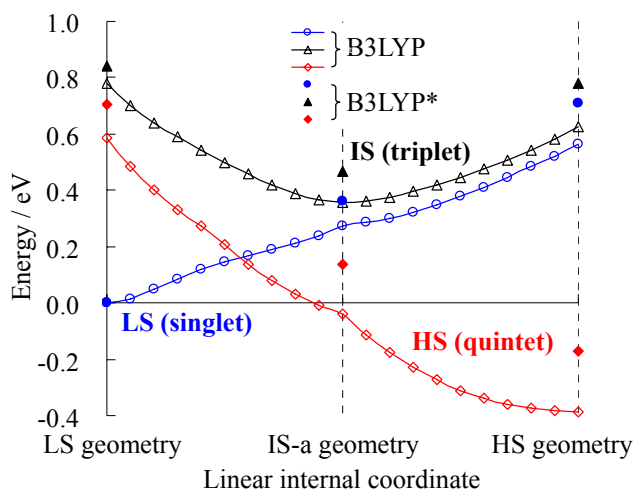


Figure 1. Potential energy surfaces of *mer*-[Fe^{II}(2-pic)₃]²⁺ in LS, HS, and IS.

[1] Decurtins, S.; Gütllich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174.

[2] Komornicki, A.; McIver, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5798.

[3] Reiher, M.; Salomon, O.; Hess, B. A. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 48.

[4] Kondo, M.; Yoshizawa, K. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 519.

[5] Hostettler, M.; Törnroos, K. W.; Chernyshov, D.; Vangdal, B.; Bürgi, H.-B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4589.

[6] Ando, H.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5515.

[7] Mikami, M.; Konno, M.; Saito, Y. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 452.