

4P097

[Fe(2-pic)₃]²⁺ 錯体のスピントスオーバー現象に関する理論的研究 (九大先導研) ○佐藤大介・塩田淑仁・吉澤一成

【緒言】

熱や光などの外部刺激によって磁氣的性質を変化させるスピントスオーバー錯体は、記憶素子やスイッチデバイス等への応用が期待される物質である。典型的なスピントスオーバー錯体として、トリス(2-アミノメチルピリジン)鉄(II)錯体 [Fe(2-pic)₃]²⁺ (図1) が挙げられる。この錯体は、121 K 以下の温度では主配置として低スピン状態(一重項状態)をとり、それ以上の温度では高スピン状態(五重項状態)をとる[1]。

スピントスオーバーによってスピン状態を変化させる際、錯体は異なるスピン状態のポテンシャルエネルギー曲面間の交差領域を通過する。交差領域上においてエネルギーの極小となる点は MCP (Minimum Crossing Point) と呼ばれ、スピントスオーバー現象において重要な役割を果たす。従来の計算理論にはスピントスオーバー錯体のエネルギーを正確に評価できるものがなかったため、MCP のエネルギーを定量的に評価することが困難であった。しかし最近、Reiher らにより、スピントスオーバー錯体のエネルギーをより正確に評価できる密度汎関数理論として、B3LYP* 法が提案された[2]。

そこで本研究では、[Fe(2-pic)₃]²⁺ 錯体について、B3LYP* 法を用いて MCP のエネルギーと構造を求めた。

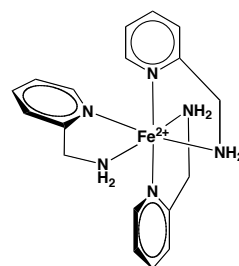


図1. [Fe(2-pic)₃]²⁺ 錯体の構造。

【計算方法】

はじめに、[Fe(2-pic)₃]²⁺ 錯体の一重項状態、三重項状態および五重項状態で構造最適化を行った。次に各々の最適化構造から、異なるスピン状態における最適化構造へと変形させ、各スピン状態でのエネルギーを計算した。そして、異なるスピン状態のポテンシャルエネルギー曲面間の交差領域上で Lagrange-Newton 法によって構造最適化を行い、MCP を求めた。

Lagrange-Newton 法とは、構造最適化の際に用いられる Newton 法と、Lagrange の未定乗数法を組み合わせた方法である[3]。MCP において、スピン状態同士のエネルギーは等しい。この条件を満たすために、次の Lagrangian が用いられる。

$$L(R, \lambda) = E_1(R) - \lambda[E_1(R) - E_2(R)]$$

ここで R は核座標、 λ は Lagrange の未定乗数、 $E(R)$ は R におけるエネルギーである。

計算プログラムとして、構造最適化に Gaussian 03 を、また MCP の計算に GAMESS を用いた。いずれも、B3LYP*/6-311+G** レベルで計算を行った。

【結果】

図2は、[Fe(2-pic)₃]²⁺ 錯体について、B3LYP* 法を用いて得られた一重項状態、三重項状態、五重項状態における最適化構造である。各構造のエネルギーは、一重項状態を基準

として、三重項状態が +11.9 kcal/mol、五重項状態が +3.1 kcal/mol であった。

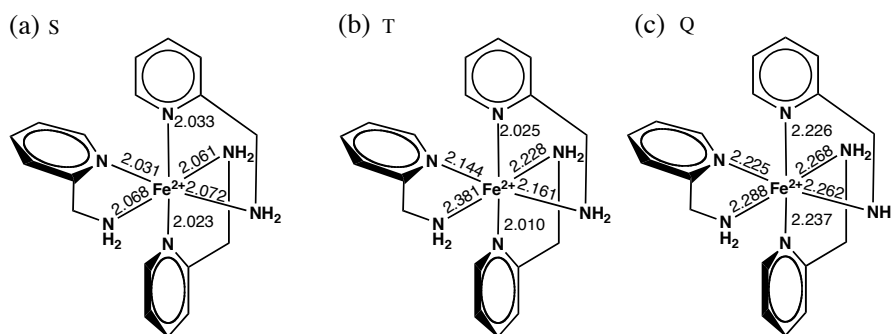


図2. (a) 一重項状態, (b) 三重項状態, (c) 五重項状態における最安定構造 S, T, Q (単位: Å).

図3は、各スピン状態における最適化構造同士を結ぶように分子を変形させたときのエネルギー変化である。図3において、縦軸は一重項状態における安定構造のエネルギーを基準とした相対エネルギー、横軸は分子の変位を表す。変位 (Å) は、 $\text{変位} / \text{Å} = \sqrt{\sum (r_i - r_{i-1})^2}$

で表される。 r_i, r_{i-1} はそれぞれ i 番目、 $i-1$ 番目のステップにおける核座標である。

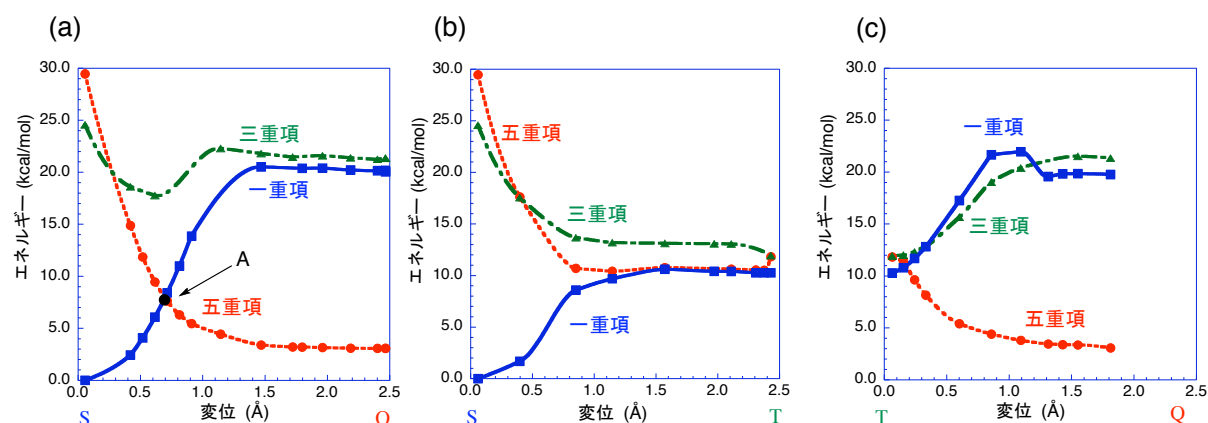


図3. (a) S から Q, (b) S から T, (c) T から Q へ分子構造を変形させたときのエネルギー変化。

図3より、一重項状態と五重項状態のポテンシャルエネルギー曲面が点 A で交差している。そこで Lagrange-Newton 法を用いて、MCP の構造とエネルギーを求めた。図4は、図3中の点 A を初期構造として得られた一重項状態、五重項状態間の MCP の構造である。エネルギーは 6.8 kcal/mol であった。また、三重項状態、五重項状態間の MCP のエネルギーは一重項状態、五重項状態間の MCP よりも 6.0 kcal/mol 不安定となった。このことから、一重項状態からスピncrossオーバーする際、三重項状態を経由しないことが明らかとなった。

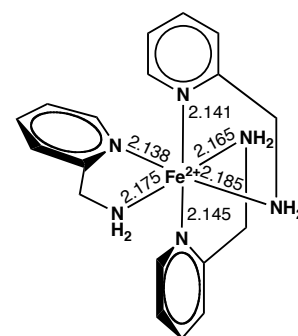


図4. 一重項状態、五重項状態間の MCP における構造。

- 【参考文献】 [1] Sorai, M.; Enslin, J.; Gülich, P. *Chem. Phys.* **1976**, *18*, 199.
 [2] Reiher, M.; Salomon, O.; Hess, B, A. *Theor. Chem. Acc* **2001**, *107*, 48.
 [3] Farazdel, A.; Dupuis, M. *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 276.