

4 P129

鉄ピコリルアミン錯体のスピン状態間遷移に関する理論的研究

(京大院理) ○藤元栄介・安藤耕司

【序】遷移金属錯体の中には、熱や圧力、光照射によって遷移金属のスピン状態が低スピン状態 (LS) から高スピン状態 (HS) へ変化する、スピנקロスオーバー錯体と呼ばれるものがある。この遷移は、状態間の結合 (スピン軌道相互作用) の強さにより、LS から直接 HS へ変化しているわけではなく、中間スピン状態 (MS) を通って遷移していると考えられる。このため、LS から HS へのスピン状態間の遷移を考えるためには、MS でのダイナミクスを取り入れることが必要である。

本研究では、類似の三準位系であるタンパク質中の電荷移動反応の表式¹⁾を応用することを考えた。タンパク質中では、ドナー、中間分子、アクセプターの間で電荷移動が起こるのだが、それぞれを LS、MS、HS に対応させた。その際、状態間の再配置エネルギーやエネルギーギャップが必要になるため、典型的なスピנקロスオーバー錯体である、 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ (図 1, pic = picolylamine) 一分子について電子状態計算を行った。そこでおよそそのエネルギーの値を得た後、LS から HS への遷移速度の温度依存性を計算し、MS の関与について検討を行った。

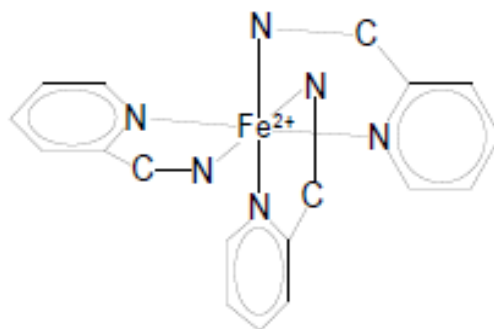


図 1. $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ の構造

【方法】電子状態計算では、LS、MS、HS それぞれの最安定な構造と、LS の最安定構造での MS、HS のエネルギーを長距離補正した密度汎関数法である LC-RPBE 法を使用して求めた。基底関数は鉄の内核電子を有効内核ポテンシャルの Stuttgart で置き換え、配位子には cc-pVDZ を用いた。プログラムは GAMESS を使った。

おおまかな構造は、LS に比べて、MS はヤーンテラー歪み、HS は全対称に膨らんでいた。そのため、遷移速度の計算では、系の主な自由度として全対称モードとヤーンテラーモードの二つをとって、残りの振動 (配位子内の振動など) は、溶媒のように扱った。遷移速度は(1)式のようになる。

$$k_{\text{H,L}} \approx \int_0^{2\tau_{\text{M}}'} f(\tau) \exp\left[-\int_0^\tau C_{\text{M}}(t) dt\right] d\tau + k_{\text{H,L}}^{(\text{OS})} \exp\left[-\int_0^{2\tau_{\text{M}}'} C_{\text{M}}(t) dt\right] \quad (1)$$

MS 内の緩和の速さと MS の寿命の大小から、LS から HS に superexchange で遷移する寄与(第一項)と、MS 内で緩和してから HS に sequential に抜ける寄与(第二項)

との和になる。ここで、 τ_M はMS内の緩和時間を、 $f(t)$ はMSに時間 t だけいたときのLSからHSへの遷移速度で、 $C_M(t)$ はMSに時間 t だけいたときのMSからLSとHSに遷移している速さに対応する。

【結果と考察】電子状態計算により得られたエネルギーを表1に示した。鉄ピコリルアミン錯体におけるスピנקロスオーバー転移は、温度を上げていくことで、spin状態がLSからHSに転移する。表によると、LSの最安定構造の方がHSよりも低いエネルギーになっており、低温でLS状態をとることに一致する。

MS内での緩和時間は、はっきり分かっているわけではないので、パラメータとして振って計算した(図2)。図の横軸は温度(K)で、縦軸は遷移速度 k (s^{-1})に対して \log_{10} をとったもので表している。典型的な2価の鉄の錯体のspin遷移の速度の実験値(300Kで $k \sim 10^6 s^{-1}$)をおおよそ再現している。また、緩和時間が変わることによって約1psまでは遷移速度を大きく変えるということではなく、1psを越えると緩和時間に依存している。また、sequentiality((1)式における第二項の割合)がいずれの緩和時間に対しても 10^{-3} 以下であり、LSからHSにsuperexchangeで遷移する項が支配的となっている。

spin状態間遷移の理論であるBuhksらによるもの²⁾と比べると(図3)、低温側での振る舞いが大きく異なっている。低温では温度に依存しないトンネル過程による遷移が支配的になっていると考えられるので、今回の計算の方が低温での振る舞いをよく表していると考えられる。

【参考文献】

- 1) H.Sumii and T.Kakitani, *J.Phys.Chem.B* 105, 9603 (2001)
- 2) E.Buhks et al., *J.Am.Chem.Soc.* 102, 2918 (1980)

	構造		
	LS	MS	HS
singlet(LS)	0.00	0.53	1.13
triplet(MS)	1.22	0.68	1.09
quintet(HS)	1.52	0.65	0.15

表1. 各エネルギー(単位:eV)

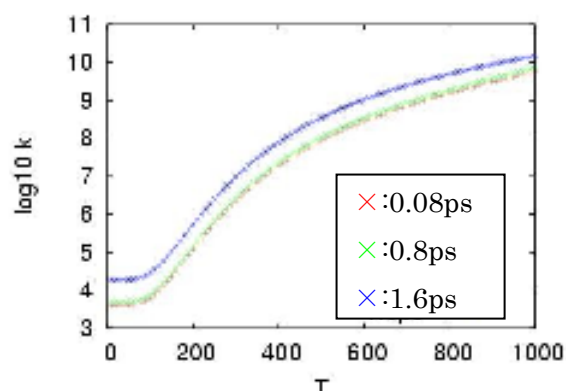


図2.各MS内緩和時間に対する遷移速度

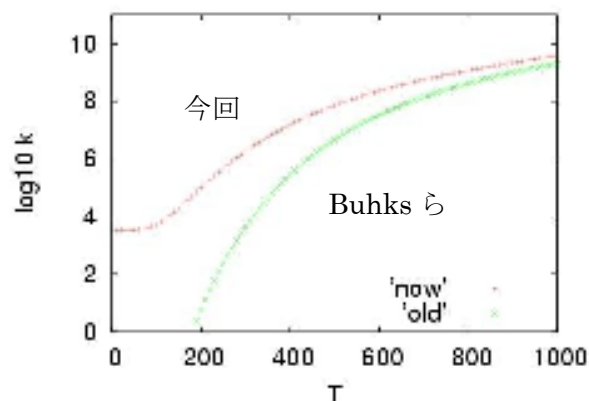


図3.他の理論との比較