

1P127

スピン軌道相互作用を考慮した遷移金属イオン水溶液のシミュレーション

(京大院・工) ○井内 哲, 榊 茂好

遷移金属錯体は溶液や生体内における電子移動やスピン状態間の遷移、触媒反応といった種々の現象において重要な役割を果たしており、その電子状態ダイナミックスの分子論的理解が重要なテーマと考えられる。実験的には時間分解分光法等によって、遷移金属錯体の電子状態ダイナミックスの知見が得られている。例えば、溶液中における Fe(II)、Ru(II)、Cr(III) 金属錯体の、スピン状態間の遷移も含んだ電子状態の緩和現象が実験的に調べられてきている¹⁾。理論計算では *ab initio* 法に基づいた電子状態の精密計算が可能になっているが、ダイナミックスの分子論的理解につなげるためには電子状態計算に加えてさらに分子動力学計算による研究が有用と考えられる。

しかしながら、遷移金属を含む系の電子状態の記述には、一般的に静的・動的電子相関の両方を含めた高精度の電子状態計算（例えば MRCI や MRPT）が必要となる。理屈上はこれらの方法を用いて *gradient*、非断熱遷移行列要素、スピン軌道相互作用等を計算することで電子状態間の遷移まで含めた分子動力学計算を行うことが可能ではあるが、そのような直接的なシミュレーションは現実的には未だ多くの困難を伴うと考えられる。より簡便なシミュレーションを行う一つの方向性として、広汎に使われている分子力場のようなシンプルさを持ち、かつ遷移金属の複雑な電子状態を半定量的に記述できるモデルを構築することが考えられる。実際、そのようなモデルとして、水溶液中における Ni²⁺ の d-d 電子状態のモデルハミルトニアンを開発し、それを用いた非断熱分子動力学計算を行うことに成功した²⁾。このモデルの考え方は、上述のような溶液内における遷移金属錯体の内部転換、系間交差のダイナミックスを追跡する分子動力学計算に応用できる可能性があり、本研究では様々な遷移金属錯体系への応用を念頭において、モデルハミルトニアンの変更、拡張を行った。

d-d 電子状態を記述するモデルハミルトニアン²⁾は、d-d 電子基底・励起状態を同時に記述する有効ハミルトニアンの形を決定し、遷移金属と配位子の間の相互作用項を表現する行列要素の関数形を物理的な意味から類推決定することで構築されている。関数に含まれるパラメータを高精度電子状態計算の結果から決定することで、小次元のモデルハミルトニアンの対角化で d-d 電子状態の記述が可能になる。しかしながら、過去の Ni²⁺ 水溶液に対する扱いでは三重項状態の記述のみに制限しており、異なるスピン状態に対しても同じ枠組みで同時に扱うことは試されていない。また配位子(溶媒)に対して分極モデルを使用していたことで複雑な扱いが要求されていた。本研究では、上述のような様々な遷移金属錯体系への応用を念頭におき、これらの事柄に関する検討を行った。具体的には、第一ステップとして、水溶液中での Ni²⁺ のポテンシャル面と電子吸収スペクトルを再考することで、以下のことを検討した。

(1) 関数形の再考によって、出来る限り簡便さを保ったモデルハミルトニアンに変更し、配位子に対して広範に用いられている二体ポテンシャルに基づいた分子力場の使用の可能性を探る。

(2) その際、モデルハミルトニアンの複雑化を極力避けながら、すべてのスピン状態が妥当に記述されるという条件を確保する。(Ni²⁺ の場合では、10 個の三重項状態に加えて 15 個の一重項状態も含めることに相当する。)

(3) さらに遷移金属の d 軌道に作用する一電子項の形でスピン軌道相互作用項を導入し、異なるスピン状態間の混合も記述できるようにする。(Ni²⁺ 水溶液の場合、電子吸収スペクトルの一部においてスピン軌道相互作用による分裂が観測・議論されており³⁾、分子動力学計算によるスペクトル計算から(2)、(3)に対する簡単な検証が行えると考えられる。)

モデルは 45 次元のモデルハミルトニアン行列から構成されており、各時間ステップで 45×45 行列の対角化のみでターゲットとする断熱面に対してシミュレーションを行うことができる。また、あらわな分極の扱いを避けたモデル構築を行っているためにアルゴリズム的にも取り扱いが簡単になっている。図 1 に $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 錯体の全対称モードに対するポテンシャル面を示したが、モデルが三重項と一重項電子状態の両方を同時に妥当に記述していることがわかる。その結果、effective なスピン軌道相互作用項の導入で、スピン状態の混合を妥当に記述できる (図 2)。実際、水溶液中における基底状態に対する分子動力学計算から得られた電子吸収スペクトルにおいて、スピン軌道相互作用の有無で一部に差異が見られ、これは実験と理論両方からの議論³⁾と一致している。この観点から、モデルの枠組みに少なくとも定性的には正しくスピン軌道相互作用項を導入できたと考えられる。討論会当日はポテンシャル面やシミュレーションによる吸収スペクトルの結果を中心に、これら第一ステップとしての結果を基にした今後の応用の可能性についても議論したい。

参考文献

- 1) 例えば E. A. Juban *et al.* *Coord. Chem. Rev.* **250**, 1783 (2006); J. K. McCusker, *Acc. Chem. Res.* **36**, 876 (2003);
- 2) S. Iuchi, A. Morita, and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **121**, 8446 (2004), **123**, 024505 (2005)
- 3) 例えば O. G. Holmes and D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **26**, 1686 (1957); M. Triest *et al.* *J. Chem. Educ.* **77**, 670 (2000); G. Bussière and C. Reber, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6306 (1998)

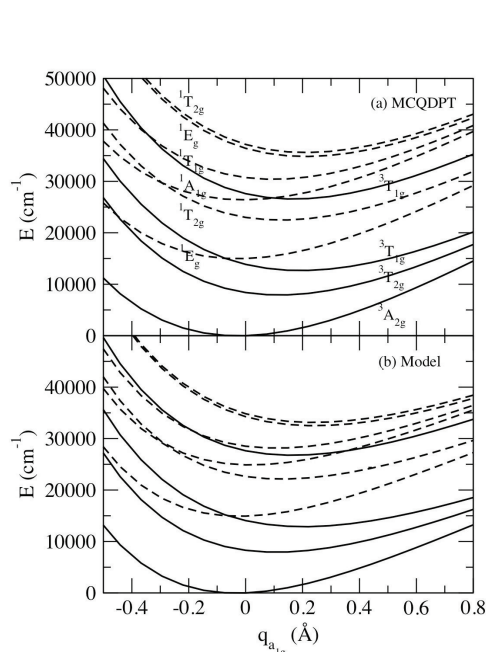


図 1 : $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 錯体の全対称伸縮方向に対するポテンシャル面。(a) Ab initio MCQDPT、(b) Model Hamiltonian による結果。実線は三重項、点線は一重項を示す。

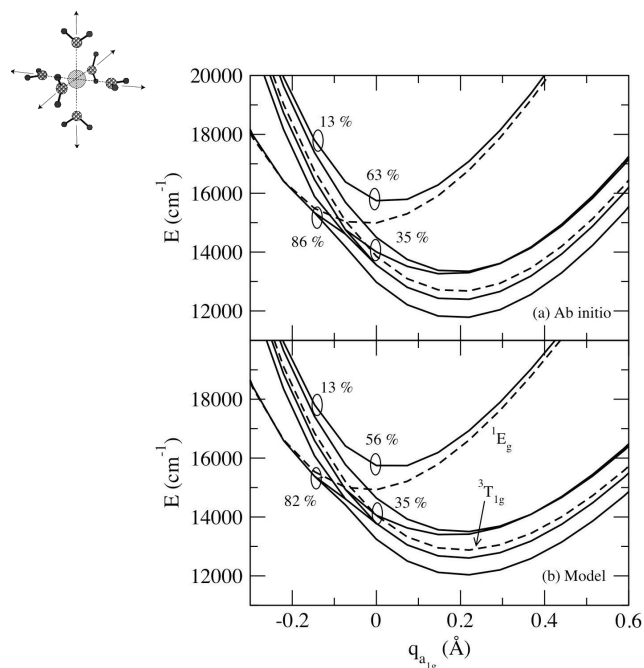


図 2 : スピン軌道相互作用も含めたポテンシャル面 (点線で示した ${}^3T_{1g}$ と 1E_g 状態に起因する 11 個の電子状態)。いくつかの点で計算した一重項の weight も示した (楕円領域)。(a) Ab initio (スピン軌道相互作用を含め、対角項を MCQDPT エネルギーに置き換えた CAS-CI 計算)、(b) Model Hamiltonian による結果。