

2P102

スピנקロスオーバー現象を示す $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ 錯体についての理論的研究

(九大先導研) ○佐藤大介 塩田淑仁 Juhász Gergely 吉澤一成

【緒言】

スピנקロスオーバー錯体は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特性を持つことから、記憶素子やスイッチデバイスへの応用が期待されている。典型的なスピנקロ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 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ (図1)が挙げられる。この錯体の主配置は、121 K 以下の温度では低スピン状態であり、それ以上の温度では高スピン状態である[1]。

錯体は各々のスピン状態についてポテンシャルエネルギー曲面(Potential Energy Surface, PES)をもち、PES 間の交差領域において異なるスピン状態間の相互作用が最大となる。交差領域上においてエネルギーの極小となる点はMECP(Minimum Energy Crossing Point)と呼ばれ、MECPはスピנקロ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נקロ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、MECP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らにより密度汎関数法の一つであるB3LYP*法が提案された[2]。B3LYP*法は、相関交換エネルギーにおけるHartree-Fockの交換エネルギーの割合を15%とすることで、スピנקロスオーバー錯体のエネルギーをより正確に評価できるようにした理論である。

この理論を用いて我々は $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ 錯体についてMECPのエネルギーと構造を求めた。また、分子の振動によって基底状態からMECPへと変形する際に、どのような基準振動モードが強く関与するかを検討した。

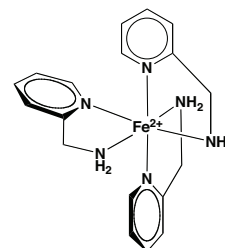


図1. $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ 錯体の構造.

【計算方法】

はじめに、 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ 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い、各々の最安定構造を求めた。次にそれらの最安定構造から異なるスピン状態における最安定構造へと変形させ、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点を出発点として構造最適化[3]を行うことで、MECPの構造とエネルギーが得られた。熱的に生じるスピנקロスオーバーは、低スピン状態からMECPへ構造的に変形することで高スピン状態へ到達する。分子の基準振動モードと低スピン状態からMECPへの変位の内積を取ることで、変形に強く寄与する基準振動モードが明らかとなった。

MECPの算出はGAMESSを利用し、それ以外の計算はGaussian 03を利用した。計算理論としてB3LYP*法を用いた。また基底関数としてFeには軌道指数1.05のf型分極を加えたWachters-Hay基底、その他の原子には6-311+G**基底を用いた。

【結果】

図2はB3LYP*法を用いて得られた $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ 錯体の一重項状態, 三重項状態, 五重項状態における最安定構造を表す. 一重項状態を基準とした各構造のエネルギーは, 三重項状態で +11.9 kcal/mol, 五重項状態において +3.1 kcal/mol であった.

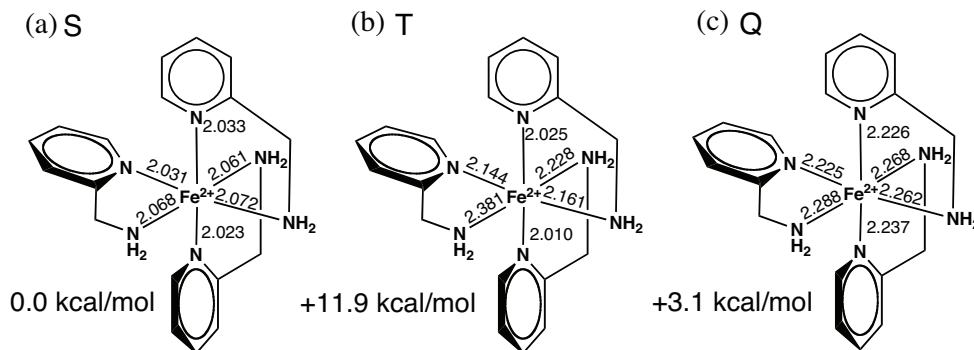


図2. (a) 一重項状態, (b) 三重項状態, (c) 五重項状態における最安定構造 S, T, Q (単位: Å) とそれらのエネルギー.

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を示している. 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, 変位 $1\text{Å} = \sqrt{\sum (r_i - r_{i-1})^2}$ 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.

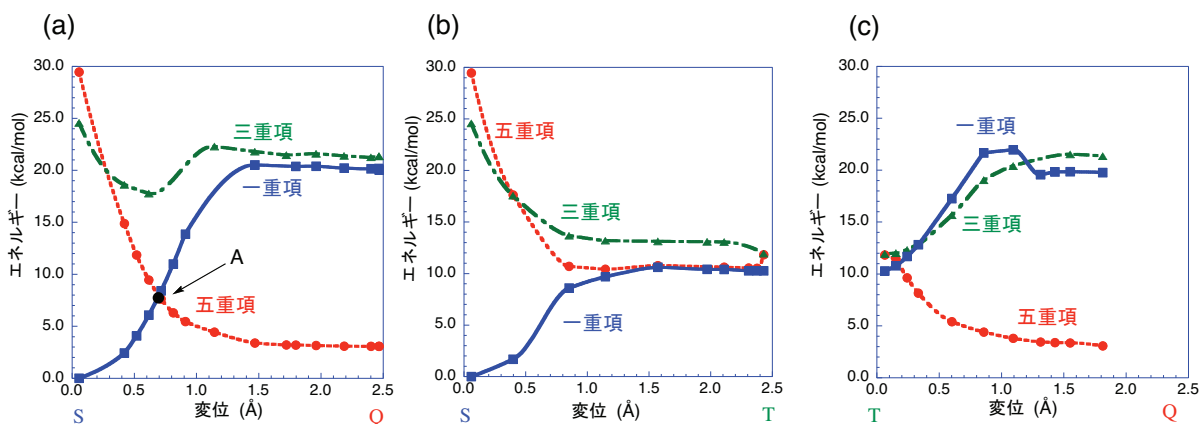


図3. (a) S から Q, (b) S から T, (c) T から Q へ分子構造を変形させたときのエネルギー変化.

次に図3中の点Aを始点として構造最適化を行うことで, 一重項状態, 五重項状態間のMECPが求められた. エネルギーは 6.8 kcal/mol であった. 同様に三重項状態, 五重項状態間のMECPのエネルギーは 12.8 kcal/mol であった. また基準振動モードの解析によって, 一重項状態から一重項状態, 五重項状態間のMECPへ変形する際, 400cm^{-1} 以下の波数の小さなモードが強く関与することが明らかとなった.

【参考文献】 [1] Sorai, M.; Ensling, 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.