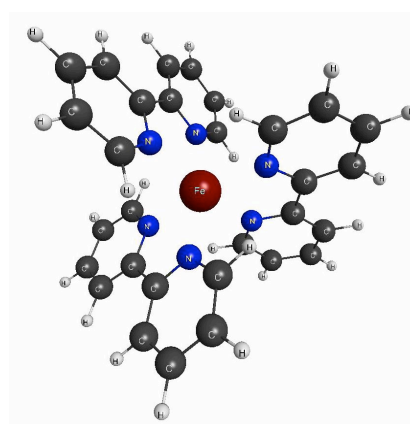


2P098

トリスビピリジン鉄(II)錯体のスピン状態に関する理論的研究
(名大院・情報科学) 井内 哲

A theoretical study on spin states of iron(II)-tris(bipyridine) complex
(Nagoya University) Satoru Iuchi

鉄(II)錯体は複数の d-d 励起状態と電荷移動励起状態を持ち、それらのスピン状態は 1, 3, 5 重項と多様である。この多様な電子状態の性質は、熱や光照射などによるスピン状態変化、色素増感太陽電池への応用の可能性、ヘム鉄の電子状態などに関連しており、基本的な鉄(II)錯体の電子緩和機構を調べる事は重要な課題と考えられる。実際、例えば基本的な鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の水溶液中における光励起後のダイナミクスに関して、サブピコ秒オーダーのスピン状態変化からサブナノ秒オーダーのスピン状態変化に至るまでの一連の緩和過程が時間分解分光や構造解析によって研究されてきている¹⁾。



トリスビピリジン鉄(II) ($[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$)錯体
(bpy: 2,2'-bipyridine, red: Fe, blue: N, black: C)

このような背景のもと、量子化学計算による緩和機構の解明も試みられている²⁾。しかし、鉄(II)錯体等の遷移金属錯体の多様で複雑な電子状態を記述するには、多くの場合は高精度な電子状態計算を必要とするため、限られた自由度に対するポテンシャルエネルギー曲線を基にした議論が多い。ダイナミクスの理解には、自由度を限定する事なく、分子動力学シミュレーションによって直接的に動的過程も考慮する事が望ましいが、計算コストなどから第一原理シミュレーションで扱える電子状態は限られている。また、分子動力学シミュレーションで広く用いられるポテンシャルエネルギー関数は基底状態を記述するものがほとんどであり、異なるスピン状態も含めた複数の遷移金属錯体の電子励起状態の記述に適用することは困難である。

そこで上述の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ における複数の d-d 励起状態のポテンシャルエネルギー面を記述するための簡便な有効ハミルトニアンモデルを構築した³⁾。さらに水溶液中における $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の 1 重項低スピン状態と 5 重項高スピン状態に対する古典分子動力学シミュレー

ションを行い、ハミルトニアンモデルの妥当性を検討した³⁾。本ポスターでは、まずこのハミルトニアンモデルの詳細について発表する。

さらに実験的に研究されている[Fe(bpy)₃]²⁺水溶液の光励起後のダイナミックスを扱うためには、各スピン状態の安定構造付近のポテンシャルエネルギー面の記述だけではなく、異なるスピン状態のポテンシャルエネルギー面が交差する領域付近などを少なくとも定性的に正しく記述することが重要と考えられる。そこで、本研究では第一ステップとして、光励起後に生成される5重項の準安定状態から基底1重項状態に緩和する遅い過程に注目し、開発したハミルトニアンモデルによる1,5重項状態間の交差のseamとスピン軌道相互作用の記述を調べた。1,5重項間のスピン軌道相互作用は3重項を介して値を持つため、3重項状態とのエネルギー関係にも注目した。具体的には5重項の準安定状態での熱平衡を仮定し、エネルギー差に対する拘束⁴⁾を課した分子動力学シミュレーションを行うことで、1,5重項間の交差のseamでのトラジェクトリーを得る。そしてトラジェクトリー沿いに1,5重項と3重項状態のエネルギー関係と錯体構造、スピン軌道相互作用を検討することを試みている。サンプルされた数点の構造におけるDFT計算、CASSCF計算と比較すると、各スピン状態のエネルギー関係とスピン軌道相互作用がハミルトニアンモデルによって少なくとも定性的には妥当に記述されている事が示唆された。実際の緩和は高温でもトンネルで起こることが指摘されているため⁵⁾、さらにダイナミックスの議論につなげるには注意を要するが、ハミルトニアンモデルが安定構造付近だけではなく、広い領域で少なくとも定性的に正しい記述を与えることが示唆される。結果の詳細は当日に発表する。

参考文献

- [1] 例えば Ch. Bressler *et al.*, *Science* **323**, 489 (2009).
- [2] C. de Graaf and C. Sousa, *Chem. Eur. J.* **16**, 4550 (2010), *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 3385 (2011).
- [3] S. Iuchi, *J. Chem. Phys.* **136**, 064519 (2012)
- [4] Y. Ogihara, T. Yamamoto, and S. Kato, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2507 (2011).
- [5] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **234**, 155 (2004).