

1E09

スピントロクロソオーバー錯体におけるポテンシャルエネルギー曲面の 交差に関する理論的研究

(九大先導研) ○塩田淑仁, 阿部誉史, 吉澤一成

Scanning of potential energy surfaces of a spin-crossover complex

(IMCE, Kyushu Univ.) ○SHIOTA, Yoshihito; ABE Takafumi; YOSHIZAWA,

Kazunari

トリス(2-アミノメチルピリジン)鉄(II) イオン錯体 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ の磁氣的性質は、121 K を境にして変化する。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。スピン転移現象は、熱の他に、光の照射や圧力の変化などによっても生じる。特に、光の照射によって生じるスピン転移現象は、LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) と呼ばれ、Fe(II) 錯体や Fe(III) 錯体に特有のものである。LIESST のメカニズムとして、次のようなモデルが提案されている。それは、光照射によって錯体を一重項基底状態から一重項励起状態へ励起させ、その後系間交差によって三重項状態、五重項状態へと緩和させるというものである。このモデルは、LIESST のメカニズムとして多くの研究者に支持されている。

いっぽう、熱によるスピン転移現象のメカニズムを理論的に解析している例は少ない。その理由として、従来の計算理論は、対象錯体の構造を正確に算出するが、そのエネルギーの安定性を実験的事実と逆に評価してしまう等の問題が存在することが挙げられる。近年、Reiher らにより、この問題を解決するための計算理論が提案された。この理論は、B3LYP*

法と呼ばれ、Hartree-Fock 交換エネルギーの混合率を従来の 20% (B3LYP 法) から 15% にすることで、基底状態のスピン多重度を正確に予言するように改良されたものである。そこで本研究では、 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]^{2+}$ 錯体

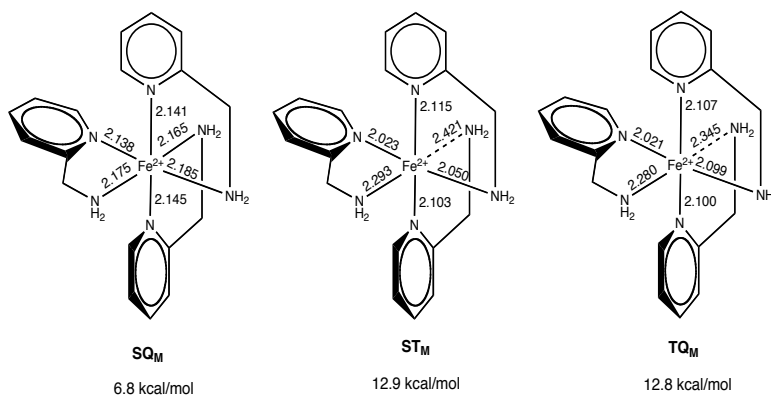


図 1 MECP の安定構造と相対エネルギー. 単位は Å と kcal/mol.

の熱的に生じるスピン転移現象のメカニズムを、B3LYP*法を用いて理論的に検討した。

次に、各ポテンシャル面の交差領域の最小値 (Minimum Energy Crossing Point, MECP) を求めてそのエネルギーを比較した (図 1)。さらに安定構造の振動モードの解析を行い、低波数の振動モードが効率よく MECP に到達する変形を与える事があきらかとなった。さらに、いくつかの錯体についても MECP を求めたのでそれらについても紹介する。

【計算方法】 計算方法は B3LYP*/6-311G**レベルで行った。ベンチマークとして、他の汎関数による高スピン (HS)-低スピン (LS) 間のエネルギー差も検討した。はじめに、錯体の安定構造とエネルギーを求め、次いで、多重度を変更して再最適化を実行することにより、構造変化と各多重度のエネルギー変化を追跡した。最後に得られたエネルギー曲面から状態間の交差領域におけるエネルギーの最低点 (Minimum Energy Crossing Point, MECP) を求めた。MECP は二つのポテンシャルエネルギー曲面 A と曲面 B とが重なる領域、つまり、 $E_A = E_B$ を満たしながら構造最適化することで得られる。Farazdel と Dupuis が開発した方法は以下のように目的関数 $f(x)$ 、拘束関数 $c(x)$ を定める。

$$\begin{cases} \text{minimize } f(x) \equiv c_A E_A(x) + c_B E_B(x) \\ \text{subject to } c(x) \equiv E_A(x) - E_B(x) = 0 \end{cases}$$

c_A , c_B は任意な定数、 $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ は各原子の各座標である。このような条件のもと Lagrange 未定乗数法を用いると

$$\begin{aligned} L(y) &= f(x) - \lambda c(x) \\ &= c_A E_A(x) + c_B E_B(x) - \lambda [E_A(x) - E_B(x)] \end{aligned}$$

$E_A = E_B$ のもとで $y \equiv (x, \lambda)^T$ の最適化することと等価となる。特に $c_A + c_B = 1$ のとき交差領域上で $L = E_A = E_B$ となり $L(y)$ の最小値に対応する y を決定することで MECP が得られる。各構造最適化にはガウシアンを、MECP 計算には GAMESS を用いた。

【参考文献】

- [1] Farazdel A.; Dupuis, D. *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 276.
- [2] Y. Shiota; D. Sato; G. Juhász; K. Yoshizawa *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 5862.
- [3] Sato, D.; Shiota, Y.; Gergely J.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12928.