

4P119

動力学計算に向けた鉄錯体の励起状態ポテンシャル関数の開発

(名大院・情報科学) ○井内 哲、古賀 伸明

Development of model electronic Hamiltonian for dynamics studies of iron(II) complexes

(Graduate School of Information Science, Nagoya University)

○Satoru Iuchi, Nobuaki Koga

鉄(II)錯体が持つ多様な励起スピン状態の間で起こるダイナミクスは、光照射によるスピントクロスオーバー現象などで注目されている。しかし、遷移金属錯体の励起状態では、内部変換、項間交差、振動緩和が競合的に起こるため、スピン状態変化や構造緩和を特徴づける要因はよくわかっていないことが多い¹⁾。例えば、水溶液中の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (図1)では、光励起後の電荷移動励起状態から中間状態を経ずに5重項 d-d 状態(${}^5\text{T}_2$)に緩和するという実験的知見が得られている²⁾。しかし、複数の d-d 励起状態 (図2 参照) が存在する中で、そのような緩和が起こる理由はよくわかっていない。

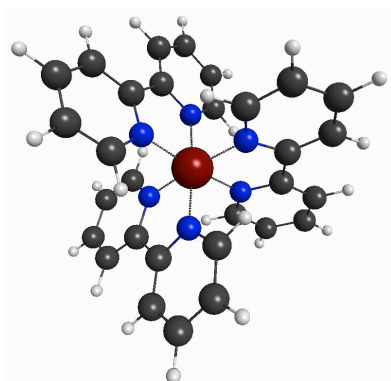


図1：トリスビピリジン鉄(II)錯体 (bpy: 2,2'-bipyridine, 赤: Fe, 青: N, 黒: C, 白: H)

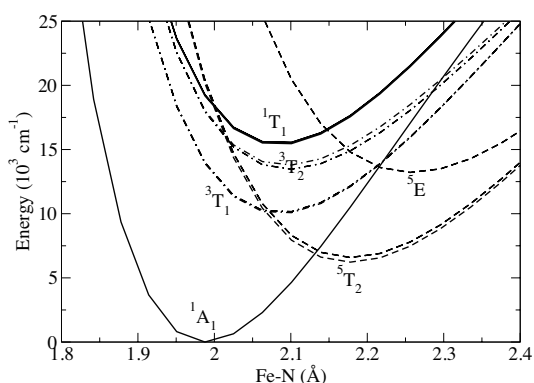


図2： ${}^1\text{A}_1$ と ${}^5\text{T}_2$ 状態の安定構造を内挿した経路に対するポテンシャルエネルギー曲線。横軸は構造変化の指標としての Fe-N の長さ。本研究で改良したモデルを用いた結果。

このような実験研究を基に、発表者らは動力学シミュレーションによって励起状態ダイナミクスを研究することを目指している。そのため、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関数と同等の簡便性を持ちながらも、複数の励起スピン状態を同時に記述する方法の開発を進めている。これまでに $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に対して簡便な有効ハミルトニアンモデルを開発し、古典分子動力学シミュレーションを用いてモデルが水溶液中の1重項低スピン状態(${}^1\text{A}_1$)と5重項高スピン状態(${}^5\text{T}_2$)を妥当に記述することを示した⁴⁾。しかし、1,5重項状態の交差領域を調べたところ、3重項状態とのエネルギー関係も同時にバランスよく記述するには、さらなる改良が必要であることもわかった⁵⁾。

そこで本研究では、光励起後のダイナミクスを扱う動力学計算に使用することを目的に、

広い領域で図2に示す1, 3, 5重項状態(1A_1 , 5T_2 , 3T_1 , 3T_2 , 1T_1)をバランスよく記述できる有効ハミルトニアンモデルに改良することを目指した。そして、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体に対する分子動力学シミュレーションを用いて、3つのスピン状態の記述の妥当性を検討した。例えば、図3は1, 5重項間の seam 上の構造をサンプルし、モデルと DFT 計算のエネルギーを比較したものである。ここでは、光励起後に生成する5重項状態(5T_2)での熱平衡(300 K)を仮定し、seam 上に拘束した分子動力学シミュレーションを行うことで、様々な構造をサンプルしている。図3から、定量性は改良の余地があるが、モデルが1, 3, 5重項状態(1A_1 , 5T_2 , 3T_1)を同時にバランスよく記述していることがわかる⁶⁾。

ダイナミクス研究には、さらにスピン状態変化の起因であるスピン軌道相互作用を、できる限り正確に記述することも重要である。そこで複数の構造においてモデルの枠組みでスピン軌道相互作用の大きさを計算し、CAS-CI 計算の結果と比較した。図4は、3つのスピン状態(1A_1 , 5T_2 , 3T_1)の安定構造における比較であり、モデルが CAS-CI 計算に近い精度を持つことがわかる。

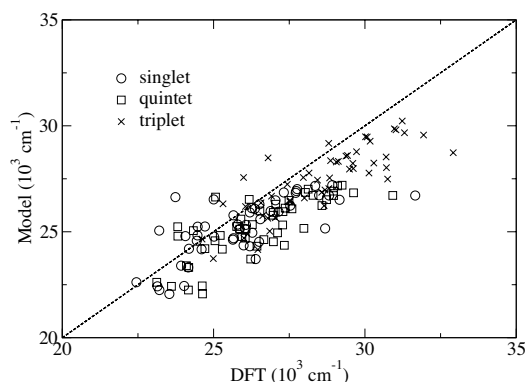


図3: 50点の構造におけるモデルとDFT (TPSSH/TZVP) 計算から得られたエネルギーの比較。分子動力学シミュレーションを用いて、 1A_1 と 5T_2 状態間の seam 上の構造をサンプルした。エネルギーの基準は基底状態の最安定構造。

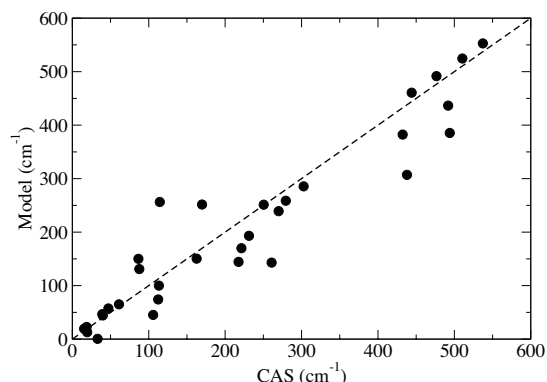


図4: モデルとCAS-CI計算によるスピン軌道相互作用の大きさの比較。 1A_1 , 5T_2 , 3T_1 の安定構造における 1A_1 , 5T_2 , 3T_1 , 3T_2 , 1T_1 状態が関係するもの。計算条件や内容の詳細は当日に発表する。

- 1) 例えば M. Chergui, *Dalton Trans.* **41**, 13022 (2012).
- 2) 例えば Ch. Bressler *et al.*, *Science* **323**, 489 (2009).
- 3) 例えば C. de Graaf and C. Sousa, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 3385 (2011).
- 4) S. Iuchi, *J. Chem. Phys.* **136**, 064519 (2012).
- 5) 第6回分子科学討論会 2012 東京.
- 6) DFT 計算では、3重の擬縮退状態となる 5T_2 と 3T_1 の最低エネルギー状態のみ計算可能である。有効ハミルトニアンモデルでは、その性質上、3重の擬縮退状態が同時に求められる。