

### 3E05

鉄(II)錯体の励起状態におけるスピン状態変化ダイナミクスの  
動力学シミュレーション研究  
(名大院・情報科学) ○井内 哲、古賀 伸明

A molecular dynamics simulation study of spin state change in Fe(II) complex  
(Graduate School of Information Science, Nagoya University)  
○Satoru Iuchi, Nobuaki Koga

鉄(II)錯体の励起状態は多様なスピン状態を有し、光照射によるスピントロクロスオーバー現象などで注目されている。しかし、複雑で高い状態密度の励起状態において、内部変換、項間交差、振動緩和が競合することが多く、緩和ダイナミクスの詳細がよくわかっていない。そのため、近年では基本的な鉄錯体に対して時間分解の実験が行われ、励起状態で起こるスピン状態変化の機構や時間スケールに対する基本的な議論が続いている[1]。例えば、トリスビピリジン鉄(II)錯体 ( $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  図1) の光励起後のダイナミクスでは、光励起1重項電荷移動励起状態から、サブピコ秒オーダーかつ量子収率~100%で、5重項状態 ( $^5\text{T}_2$ ) に緩和する。この緩和過程において、エネルギー的に中間にある複数の励起状態を経由しているか否かといった基本的な議論が続いている[2]。

このような緩和ダイナミクスを明らかにするため、高精度量子化学計算を用いた研究も行われてきている。例えば、基底状態 ( $^1\text{A}_1$ ) と5重項状態 ( $^5\text{T}_2$ ) の構造を結ぶ一次元座標 (図2参照) に対して、CASPT2 計算を用いてポテンシャルエネルギー面を得るタイプの研究である[3]。このタイプの研究では、ポテンシャルエネルギーの差、電子状態がクロスするポイント、スピン軌道相互作用などに対して信頼性の高い情報を得ることができる。しかし、一次元座標のみの考察ではダイナミクスの議論が不十分と考えられる。動力学シミュレーションを行えば、その問題を解決できるが、一般的に遷移金属錯体の電子励起状態の計算には、大きな active space を基にした多参照摂動計算が必要であることが知られており、on-the-fly

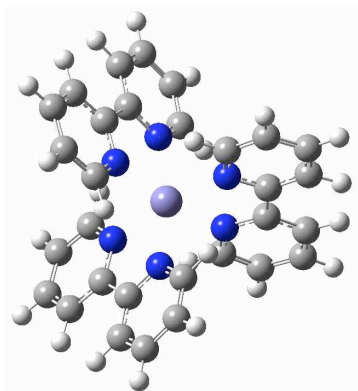


図1 : トリスビピリジン鉄(II)錯体  
(bpy: 2,2'-bipyridine, 中心: Fe, 青: N)

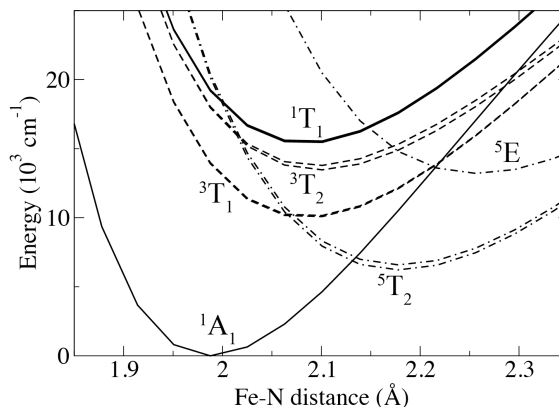


図2 : モデル有効ハミルトニアンを用いて計算した、 $^1\text{A}_1$  と  $^5\text{T}_2$  状態の安定構造を内挿した経路に対するポテンシャルエネルギー曲線[5]。

の非断熱動力学シミュレーションは非現実的である。

このような背景のもと、発表者らは、動力学シミュレーションによって基本的な鉄錯体の励起状態ダイナミクスを解明することを目指している。そのため、複数のスピン・励起状態のポテンシャルエネルギー面を、分子力場程度の計算コストで同時記述する方法を開発してきた[4,5]。具体的には、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ に対して、d-d 状態(図2の $^1\text{A}_1$ ,  $^5\text{T}_2$ ,  $^3\text{T}_1$ ,  $^3\text{T}_2$ ,  $^1\text{T}_1$ )のポテンシャルエネルギー面およびスピン軌道相互作用をバランスよく記述するモデル有効ハミルトニアンを開発し、以下のことを明らかにしてきた[5]。

- $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ の緩和： $^5\text{T}_2$ と $^1\text{A}_1$ のポテンシャルエネルギーが等しい seam surface 上に拘束したシミュレーションを行い、ポテンシャルエネルギー面の形状と、スピン軌道相互作用の変化を解析した。その結果、 $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ の緩和には、スピン状態変化に伴って6つの Fe-N の長さが同時に伸縮する構造変化だけでなく、いくつかの他のモードも緩和過程に寄与していることが示唆された。
- 光励起状態 $\rightarrow ^5\text{T}_2$ の緩和：実験結果を基にした機構の一つとして、光励起後に電荷移動励起状態から $^5\text{T}_2$ 状態へ直接緩和する機構が議論されている[2]。その洞察を得るため、Franck-Condon 領域付近を初期状態にして $^5\text{T}_2$ 状態のシミュレーションを行ったところ、実験で観測される vibrational wavepacket と同程度の時間スケールで、 $^5\text{T}_2$ 状態と $^3\text{T}_1$ 状態とのクロッシングがみられた。この結果は3重項状態が緩和に関わっていることを強く示唆する。

当日は、さらに以下の事柄にも言及したい。

- 鉄錯体が有する比較的大きなスピン軌道相互作用のため、励起状態ではスピン状態が強く混合していることも示唆される。その洞察を得るため、シミュレーションから得られたトランジェクトリー沿いにスピン混合状態の解析を行っている。
- 最近、電子状態計算と golden rule を用いて各励起状態から起こりうる項間交差の時間スケールが計算されている[6]。それを参照しながら、本研究では、動力学シミュレーションと golden rule を組み合わせた解析を行っている。

[1] M. Chergui, *Dalton Trans.* **41**, 13022 (2012).

[2] Ch. Bressler *et al.*, *Science* **323**, 489 (2009); W. Zhang *et al.*, *Nature* **509**, 345 (2014).

[3] C. de Graaf and C. Sousa, *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 3385 (2011); B. Ordejón, C. de Graaf, and C. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13961 (2008).

[4] S. Iuchi, *J. Chem. Phys.* **136**, 064519 (2012).

[5] S. Iuchi and N. Koga, *J. Chem. Phys.* **140**, 024309 (2014).

[6] C. Sousa *et al.* *Chem. Eur. J.* **19**, 17541 (2013).