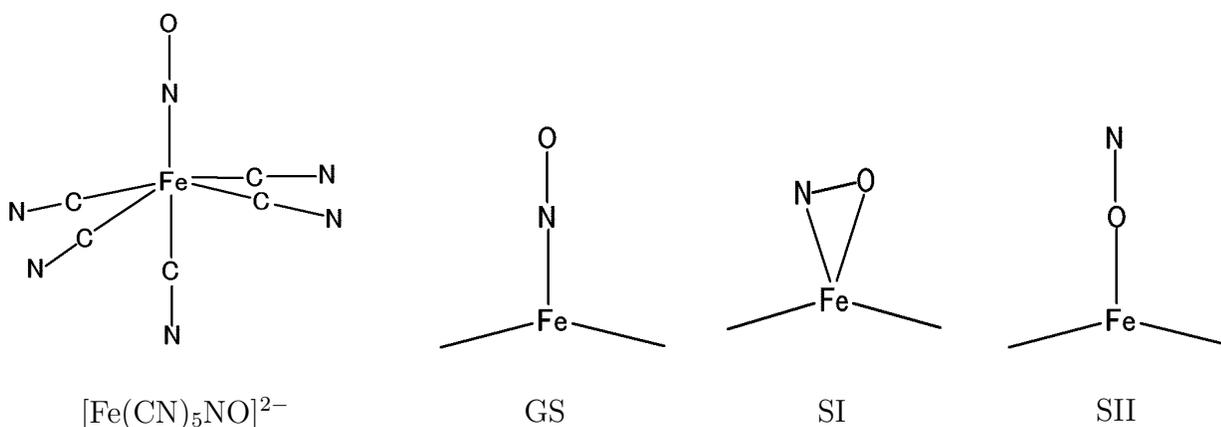


【はじめに】

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶には2つの非常に長寿命な準安定状態 (MS-I、MS-II) が存在し、光照射により電子励起状態を通じてこれらの状態間を遷移することが知られている。そのため様々な光学材料への応用が期待され、近年多くの研究がなされている。最近の研究によると、これらの準安定状態は $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ の電子基底状態における、Fe-NO部分の結合様式が異なる局所的な安定構造に対応していると考えられている。これらの安定構造に関しては、X線構造解析などを用いた詳細な研究が数多く報告されている。しかしながら、電子励起状態を経由する安定構造への遷移のプロセスに関する研究はほとんどなされていない。

本研究では $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ の電子基底状態および低い電子励起状態に関する理論計算を行い、これらの遷移のプロセスを明らかにすることを目的とする。



【手法】

基底状態および2つの準安定状態の核配置を含むポテンシャル曲面の計算を、電子基底状態および低い電子励起状態に関してを行い、安定核配置の間の光励起による遷移のプロセスを調べる。計算にはHF計算およびCASSCF計算を用いる。更に電子相関を取り込んだMRSDCI計算、および結晶中の効果を点電荷として取り込んだ計算を行う予定である。

【結果】

図1に示すように、核配置の変化を平面内に制限し、NOの重心をGとし、 $\angle\text{Fe-G-N}(\beta)$ とFe-G結合長を2つのパラメータにしたポテンシャル曲面の計算を行った。このときその他の核配置は基底状態のX線構造解析の結果に固定した。図2にHF計算による電子基底状態のポテンシャル曲面を示す。曲面上に3つ極小点が存在し、これらが基底状態、MS-IおよびMS-IIの核配置に対応すると考えられる。

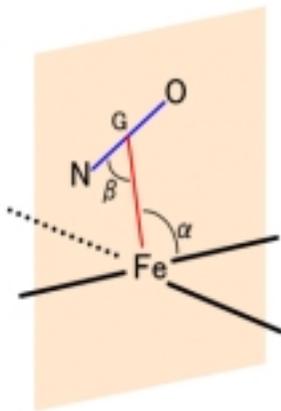


図 1

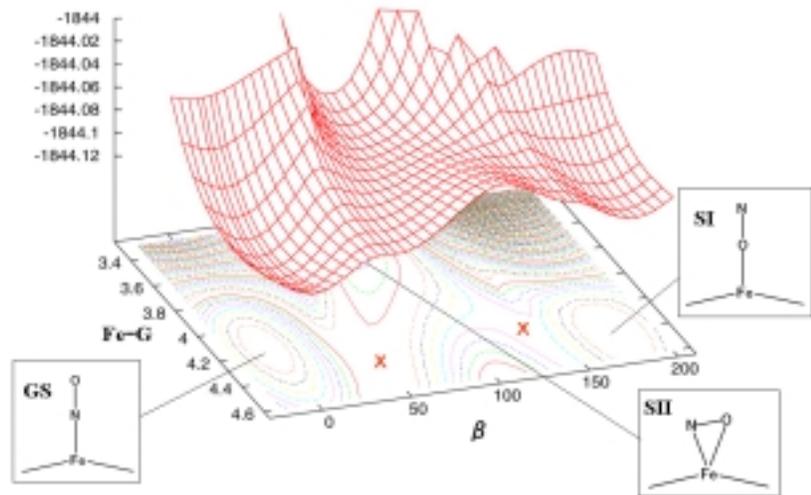
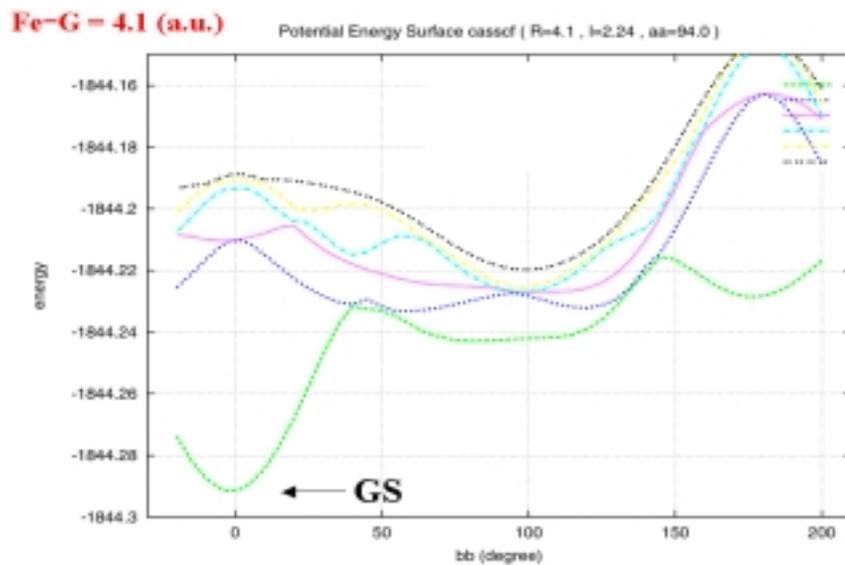


図 2

次に、CASSCF 計算により基底状態を含めた 6 状態に関してポテンシャル曲面の計算を行った。以下に、ポテンシャル曲面を Fe-G 結合長が 4.1a.u. のところで切断した断面図を以下に示す。



$\beta=45^\circ$ および 135° 付近に状態間が接した部分があり、電子状態の交換がおきていることが分かる。これは、光照射によって電子励起状態に励起された後、この部分での非断熱遷移を通じて電子基底状態の GS、SI および SII のいずれかの極小点に緩和していくことを示していると考えられる。当日は実験値との比較や、基底状態の障壁の高さなどを含めて議論する予定である。