

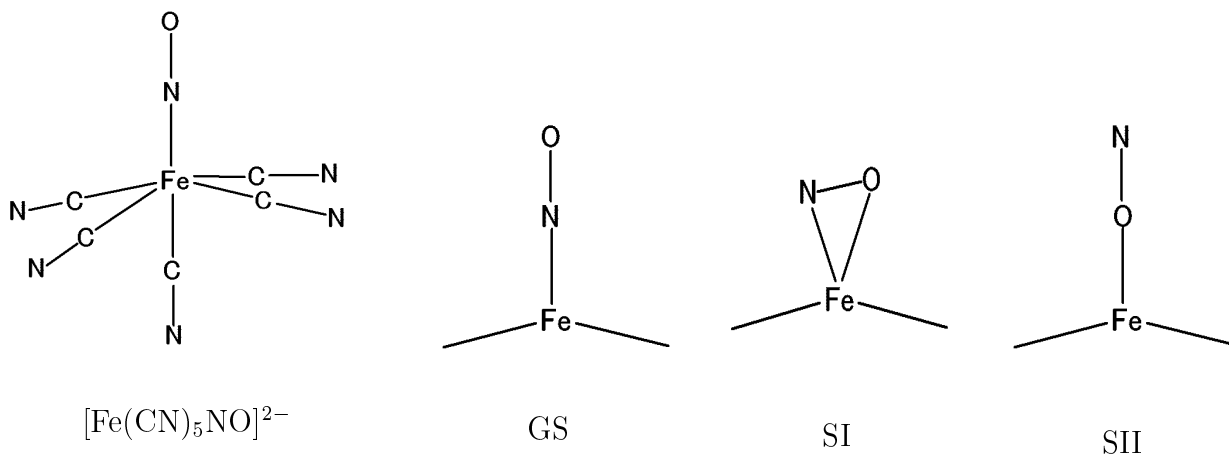
1P132 $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ の安定および準安定構造と光誘起遷移過程の理論的研究

(北大院理) ○石川岳志、田中 皓

【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 (SI, SII) 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 (GS, SI, SII) に対応していると考えられている。また、 $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ および $[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ に関しても同様な性質が知られており、光誘起準安定状態が存在する。一方、 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ および $[\text{Mn}(\text{CN})_5]^{3-}$ はこのような準安定状態が確認されていない。

本研究では $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ 、 $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ および $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ に関して基底状態および励起状態の理論計算を行い、これらの性質の違いに関して議論する。今回の発表では、主に $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ に関しての結果を報告し、以前に行った $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ の計算結果と比較する。

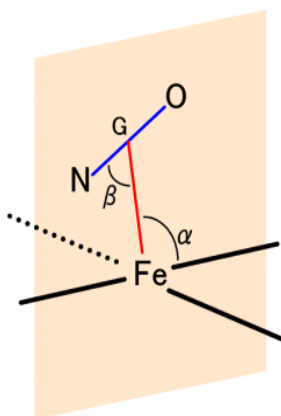


【手法】

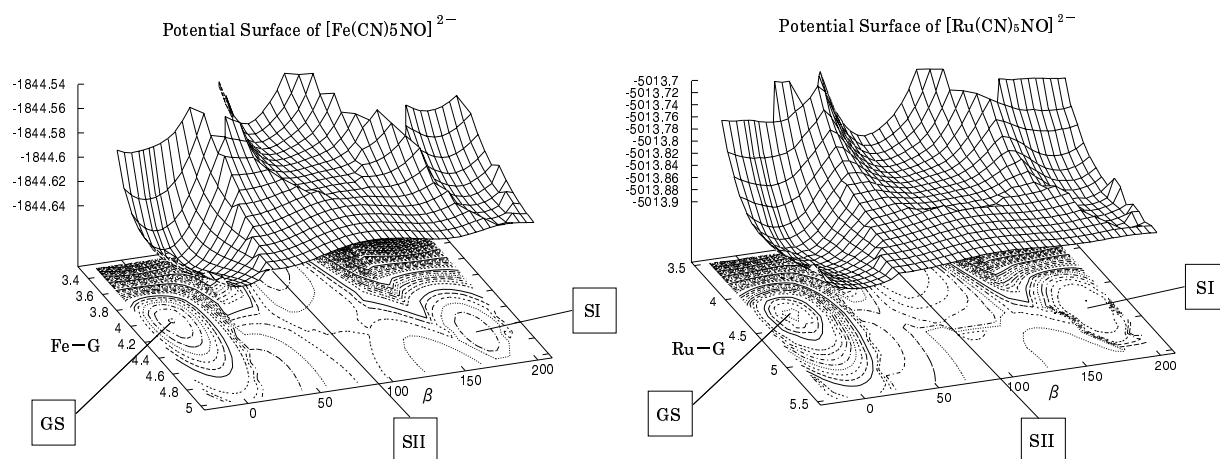
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ に関しては、基底状態 (GS) および2つの準安定状態 (SI, SII) の構造を含むポテンシャル曲面の計算を、電子基底状態および低い電子励起状態に関して行う。この結果と以前に行った $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ の結果を比較し、3つの安定状態 (GS, SI, SII) における電子状態と光照射による状態間のプロセスに関して比較する。 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ 、 $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ に関しては、GS, SI, SIIの構造で基底状態および励起状態の電子状態を計算し、準安定状態を持つイオンの電子状態との比較を行う。また、 $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ については $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ と同様にポテンシャル曲面の計算を行う。計算には CASSCF および MRSDCI を用いる。

【結果】

以下に示すように、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。($[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ についても同様のパラメータを用いた)



以下に $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ および $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ のポテンシャル曲面の計算結果を示す。どちらも、GS、SI、SIIに対応する極小点が存在していることが確認できる。



励起状態および電子状態の詳細、 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ および $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ の結果に関しては当日に発表する予定である。