

[Mn(CN)₅NO]³⁻ に関する理論的研究

(北大院理) 石川岳志、田中 皓

【はじめに】

Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O 結晶には 2 つの非常に長寿命な光誘起準安定状態 (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させることが出来る。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 [Fe(CN)₅NO]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 (図 1 を参照)。また、Na₂[Ru(CN)₅NO]·2H₂O および Na₂[Os(CN)₅NO]·2H₂O などの結晶も同様の性質が知られており、光誘起準安定状態が存在する。一方、K₃[Mn(CN)₅NO]·2H₂O 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 [Fe(CN)₅NO]²⁻、[Ru(CN)₅NO]²⁻ および [Mn(CN)₅NO]³⁻ 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 [Mn(CN)₅NO]³⁻ に関しての結果を報告し、以前に行った [Fe(CN)₅NO]²⁻ および [Ru(CN)₅NO]²⁻ の計算結果^{1,2} と比較する。

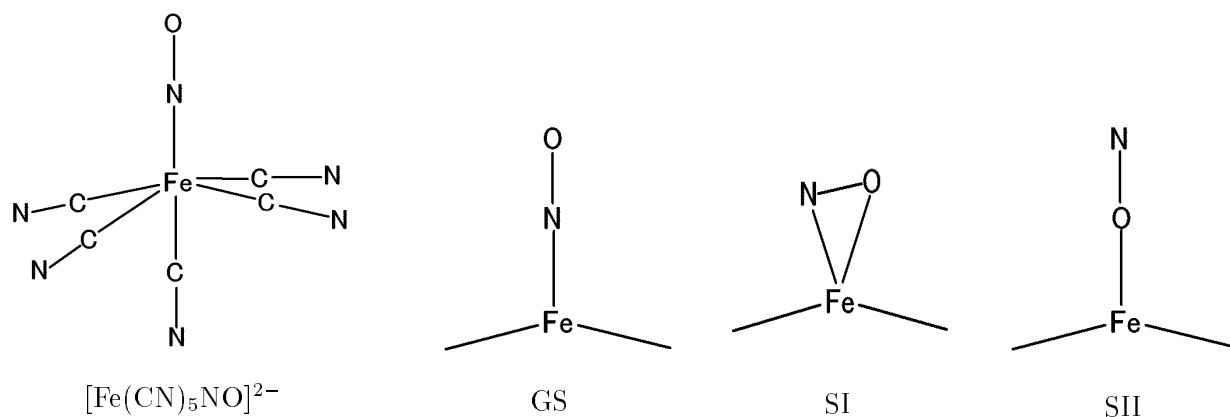


図 1

【手法】

[Mn(CN)₅NO]³⁻ に関して、GS および 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った。図 2 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、∠Mn-G-N(β) と Mn-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、残りの自由度は基底状態の安定構造に固定した。この結果と以前に行った [Fe(CN)₅NO]²⁻ および [Ru(CN)₅NO]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議論する。ポテンシャル曲面の計算には CASSCF を用いた。

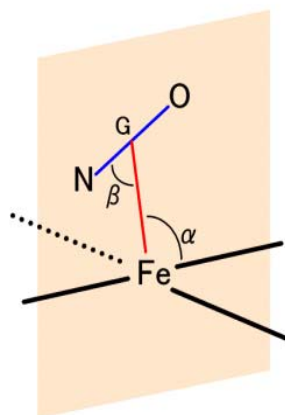


図 2

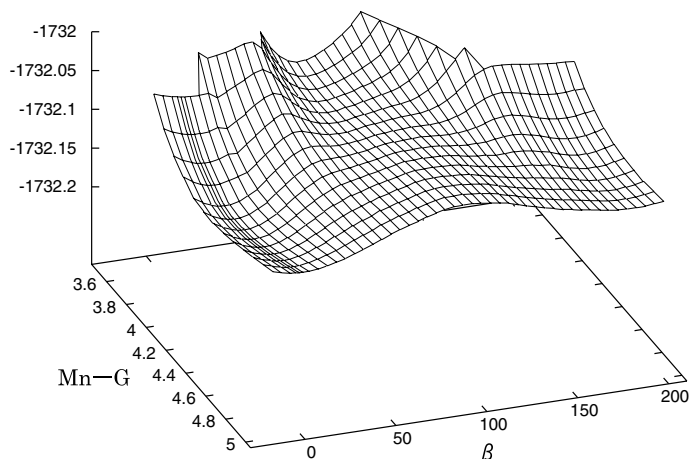


図 3

【結果】

以下に $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ の基底状態のポテンシャル曲面の計算結果を示す。GS、SI、SII に対応する構造に比較的安定な極小点が存在していることが確認できる。これは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ や $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ とほぼ同様なポテンシャル曲面^{1,2} であり、 $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ にもこれらと同じ準安定状態になり得る安定構造が存在することを示している。

次に、図 4 に $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ の励起状態に関するポテンシャル曲面の断面図を示す。

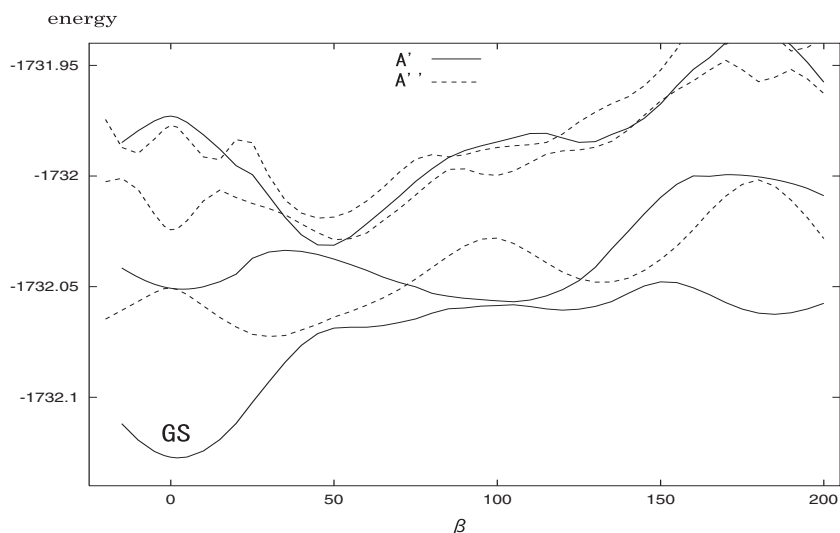


図 4

この結果は $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ および $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ の励起状態のポテンシャル曲面^{1,2} と異なり、GS の構造から励起した場合、非断熱的な効果で SI や SII の安定構造に遷移しにくい形状になっている。この結果から、Fe および Ru 錯体では準安定状態が観測され、Mn 錯体で光誘起準安定状態が観測されない理由が、励起状態のポテンシャル曲面の形状の違いによるものと推測することが出来る。

¹ T. Ishikawa and K. Tanaka, J. Chem. Phys. 122 (2005) 074314

² T. Ishikawa and K. Tanaka, Chem. Phys. Lett. in press