

Fe, Ru, Mn ニトロシル錯体の光誘起準安定状態 および遷移過程に関する理論的研究

学位論文内容の要旨

第 1 章 光反応とその理論的研究

物質が可視および紫外領域の光を吸収すると、系がそのエネルギーを受け取って電子励起状態に遷移し、それが原因となり様々な反応が引き起こされる。このような化学反応を光反応と呼び、化学のみならず、物理や生物などの分野でも重要な位置を占めている。光反応の中間状態は電子的な励起状態であるため、非常に速い時間で失活する。そのため、安定な状態に対して行われているような詳細な観測を行うのが困難であり、反応過程の情報を得るためには理論的な研究が非常に重要となる。

一方、ここ数十年の電子計算機の発達に伴い、様々な分野で理論的な手法を用いた研究が行われている。電子状態理論に関していえば、密度汎関数法の開発が進んだこともあり、生体分子を含む非常に大きな分子系にもその手法が適用され始めている。しかしながら、複数の電子配置の混合で記述される電子状態や励起状態を計算するには、それに適した手法を用いなければならない。比較的古くから行われている *ab-initio* 計算には、基底状態と励起状態を同等に取り扱う手法が存在し、それらの多くは複数の電子配置を考慮することが出来る。光反応、特にその反応過程を理論的に取り扱う場合は、励起状態を正しく計算できる手法を用いる必要があり、*ab-initio* 計算法が適していると考えられる。

第 2 章 理論的背景

本来、分子系に関する定常状態の全波動関数は、全ての電子波動関数の線形結合で記述されるが、断熱近似のもとでは、単一の電子波動関数の成分しか持たないように制限される。この制限は、厳密な Schrödinger 方程式において、*derivative coupling* と呼ばれる項をゼロにすることに対応している。つまり、この項が有意な値をもてば、断熱近似は破綻し、複数の電子状態の混合を考慮する必要がでてくる。一般に、このような効果を非断熱効果とよぶ。*derivative coupling* は電子波動関数の核座標による 1 次微分を含んでいるため、電子状態が核配置の変化に対して急激に変化する場合に大きな値を持つ。本研究では、光反応の反応経路を含むグローバルな範囲で電子状態計算を行い、非断熱効果により無輻射遷移の確率が大きくなる場所を探索し、反応過程を推測する。一般的には、ポテンシャル曲面における円錐交差や擬交差の付近で、電子波動関数は急激に変化し遷移確率が大きくなると考えることが出来る。

また、電子状態の計算には、複数の電子配置が考慮され、基底状態と励起状態を方法論上等価に取り扱う SA-CASSCF 法、およびそれに電子相関の効果を取り込んだ MRSDCI 法を用いた。

第 3 章 ニトロシル錯体の光誘起準安定状態

光反応の典型的な例として、ニトロシル錯体の光誘起準安定状態があげられ、これらの化合

物は、30年ほど前に発見されてから現在まで盛んに研究されている。最も良く研究されている $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、光照射により、SI および SII と呼ばれる準安定状態に遷移し、さらに光を照射することで、もとの基底状態 (GS) へ遷移させたり2つの準安定状態間を遷移させることが可能である。現在、この準安定状態は、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ イオンの中心金属とニトロシル基の間の結合様式が異なる、電子基底状態の局所的な安定点であると考えられている。

本研究では、中心金属が Fe であるもの以外に Ru および Mn であるニトロシル錯体に関して注目し、これら3つのニトロシル錯体に関して、主に遷移過程に注目し理論的な計算を行った。

第4章 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

GS-SII-SI の反応経路を含む広範囲なポテンシャル曲面の計算を、基底状態および複数の励起状態に関して行った。MRSDCI+Q 計算により、GS、SI および SII に対応する3つの極小を持ったポテンシャル曲面が得られ、それらの間のエネルギー障壁の高さは、準安定状態として安定に存在するには十分な高さであった。また、自然軌道と占有数を解析することで、それぞれの安定点で、Fe とニトロシル基の間の結合様式を明らかにした。

また、GS、SI および SII で6状態に関する MRSDCI+Q 計算を行い、垂直励起エネルギーを求めた。実験で観測されている電子スペクトルと対応した結果が得られ、 $(d_{\text{Fe}})_{b_2} \rightarrow (\pi_{\text{NO}}^*)_e$ および $(d_{\text{Fe}})_e \rightarrow (\pi_{\text{NO}}^*)_e$ の主要電子配置も実験の帰属と一致していた。基底状態と励起状態の差電子密度を求めることにより、励起状態では Fe と NO 間でほとんど電荷の移動が起きていないことが分かり、さらに詳細に解析することで *back-donation* が起きていることが示された。

CASSCF 計算による励起状態のポテンシャル曲面を用いて、GS、SI および SII の遷移過程に関して議論した。ポテンシャル曲面には複数の円錐交差および擬交差が存在しており、それらの位置とポテンシャル曲面の形状から、遷移の過程を具体的に推測することが出来た。

第5章 $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ および $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ に関しても、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ の場合とほぼ同様な計算を行った。

$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ は $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ よりも熱的に安定な準安定状態をもつことが知られている。 $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ の基底状態のポテンシャル曲面は GS、SI および SII に対応する極小点を持っており、それらの間のエネルギー障壁は、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ の場合より高く、熱的により安定であることと矛盾しない結果であった。また、基底状態の自然軌道と占有数の解析から、より共有結合性の高い電子構造であることが分かり、エネルギー障壁がより高いことと一致する結果であった。励起状態のポテンシャル曲面は $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ とほとんど同様のものが得られ、遷移過程はほぼ同様であると考えることが出来た。

$[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ は上の2つの錯体とは異なり、光誘起準安定状態を持たないことが知られている。CASSCF 計算によって得られた基底状態のポテンシャル曲面には、他の2つのニトロシル錯体と同様、3つの極小点が存在し、これらの間のエネルギー障壁は $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ よりも高く、安定な極小が存在することを示す結果であった。しかしながら、励起状態のポテンシャル曲面の状況は、他の2つのニトロシル錯体と異なり、基底状態と励起状態の間に交差が存在しなかった。このことは、GS-SII-SI の反応経路上に無輻射遷移の確率が高くなる位置が存在しないことを示唆し、光誘起準安定状態が観測されないことと矛盾しない結果であった。

第6章 まとめ

本研究では、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ および $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ に関して、*ab-initio* 計算を用いて基底状態および励起状態の理論計算を行った。その結果、光誘起準安定状態間の遷移過程を推測することが出来たとともに、 $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ がより安定な準安定状態を持つこと、および $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ において光誘起準安定状態が存在しないことに対応する結果を得ることができた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 中 皓
副 査 教 授 井 川 駿 一
副 査 教 授 武 田 定
副 査 助 教 授 野 呂 武 司

学位論文題名

Fe, Ru, Mn ニトロシル錯体の光誘起準安定状態 および遷移過程に関する理論的研究

本論文は Fe、Mn、Ru を含むニトロシル錯体の長寿命光誘起準安定状態の遷移過程に関する理論研究の論文である。一般に遷移金属ニトロシル錯体 $X_n[ML_nNO] \cdot \lambda H_2O$ は長寿命の二つの光誘起準安定状態を有し、これらの中には冷暗所におくと、準安定状態の寿命が約3ヶ月にもなる物質も存在する。更にこれらの物質では光照射によって、基底状態および二つの準安定状態間を遷移させることが出来る。この観点から、これらはスイッチング素子、記憶素子の候補として幅広く研究されている物質である。

一般に光反応においては電子的励起状態が中間状態となり、これが非常に早く失活するゆえに反応過程を実験的に調べることは容易ではない。したがって励起状態のポテンシャル面に関する理論的研究は重要である。しかしながら、遷移金属ニトロシル錯体の励起状態のポテンシャル面に関する本格的な理論的研究は皆無である。学位申請者は実験的に詳しく研究されている $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ 、および準安定状態が熱的により安定な $Na_2[Ru(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ 、更に準安定状態への遷移が期待されながら、観測されない $K_3[Mn(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ を研究の対象に選んだ。これらに対して理論計算を行い、準安定状態の構造、電子構造、そして基底状態および準安定状態間の遷移過程を解明し、Mn 錯体で準安定状態が観測されない理由を説明した。

光反応において失活過程は主に、エネルギー順位が近接し、ポテンシャル面が交差するなど、ポテンシャル面が複雑な構造を示すところで起こる。その点において、基底状態、励起状態の波動関数は複数の主要電子配置によって表され、その主要電子配置が急激に変化する。特に遷移金属においては複数の d 電子順位が近接するので注意深い計算をする必要がある。申請者は論文の前半において基底状態、励起状態を同等の精度で求め得る計算手法、状態間の非断熱遷移の記述法に関する考察をまずおこなった。更に分子内反応が金属と NO 基周辺での組替えによること、金属 NO 周辺以外の錯体の構造パラメーターが基底

状態、準安定状態でも殆ど変わらないことに着目し、多くの内部自由度の中から、分子内反応を記述する二つの変数として金属および NO の構造から Jacobi 型の座標を抽出した。実際の現象は固体中の現象であるが、計算は錯イオン、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ および $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ に対して行っている。錯イオンが固体中で分子性結晶状に遠く離れていること、基底状態の性質は固体中の効果を入れなくても過去の計算によって正しく記述されていることから妥当と思われる。

以上に基づいて CASSCF 計算、その結果に基づいて注意深く選んだ参照関数による配置間相互作用法 (MRSDCI) を用いた詳しい電子状態の計算を行い、断熱ポテンシャル面を求めた。これまでは密度汎関数法による 1 変数を用いたポテンシャル面の報告があるだけであるが、この計算によって Jacobi 型座標の 2 変数による分子構造の広い範囲に対する断熱ポテンシャル面が基底状態だけでなく励起状態に対しても、初めて求められた。

計算結果は先ず、従来からの説を以下のように支持した： 1) 基底状態の安定構造は 3 物質ともに NO が金属イオンに対して N 側から on top に配位する構造である。 2) 準安定状態は 3 物質ともに電子的基底状態のポテンシャル面上で、NO が金属イオンに対して side on および NO の O 側から on top に配位する構造で local minima となる。 3) 光誘起準安定状態への遷移に関わる中間状態は金属の d 軌道から NO の π^* 軌道への遷移によるものである。更に新たに、 4) Fe, Ru 錯体の準安定状態だけではなく、Mn 錯体も熱的に安定である。 5) Ru 錯体の準安定状態の寿命が Fe 錯体のそれより長いのは、前者の準安定状態間のポテンシャル障壁が高いことによるが、これは Ru と窒素との間の方が鉄と窒素の間より共有結合性が強いことによる。 6) Fe および Ru の錯体では、エネルギー的に低い 5 つの励起状態のポテンシャル面が擬交差、円錐交差を多数含み、光照射により励起状態に上がった錯体が非断熱遷移により失活して準安定状態に到達する。 7) $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ では励起状態のポテンシャル面の様子が Fe, Ru 錯体のそれらとかなり違い、非断熱遷移による準安定状態への失活が起こる確率は非常に小さいことを示し、 $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ において光誘起準安定状態が観測されないことの原因を明らかにした。

以上のように著者の研究は遷移金属錯体という比較的大きな分子系の光反応に対して、信頼度の高い計算によって従来にない詳細な解析を行ったものであり、この分野の今後の発展に大いに寄与するものである。また本論文の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され高い評価を受けている。よって審査員一同は著者が博士 (理学) を授与されるに十分な資格を有するものと判断する。