

大きなゼロ磁場分裂定数を持つマンガン，鉄，コバルト錯体の ESR解析法

¹大阪市大院理，²東京理科大理

○山根健史^{1,2}，杉崎研司¹，佐藤和信¹，豊田和男¹，塩見大輔¹，工位武治¹

Conventional ESR Analyses of Mn, Fe and Co Complexes with Sizable Zero-Field Splitting Parameters

○Takeshi Yamane^{1,2}，Kenji Sugisaki¹，Kazunobu Sato¹，Kazuo Toyota¹，Daisuke Shiomi¹，Takeji Takui¹

¹ Department of Chemistry and Molecular Materials Science, Graduate School of Science, Osaka City University, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 The fictitious spin-1/2 (effective spin-1/2) spin Hamiltonian approach is the putative method to analyze the conventional fine-structure/hyperfine ESR spectra of high spin metal complexes with sizable zero-field splitting (ZFS) tensors and the approach gives salient principal g^{eff} -values far from $g = 2$ without explicitly affording their ZFS values in most cases. The experimental g^{eff} -values thus determined, however, never agree with those (g^{true} -values) of the true principal g -tensors, obtainable from reliable quantum chemical calculations. In this work, we have derived the generalized g^{eff} - g^{true} relationships with the exact analytical and genuine Zeeman perturbation approaches. To illustrate the usefulness of the approach, we have revisited important typical high spin systems with large ZFS values such as picket fence Mn^{II} porphyrins ($S = 5/2$), a 6th ligand coordinated porphyrin with Fe^{III} ($S = 5/2$) and a pseudo-octahedral Co^{II}(*hfac*)₂ complex ($S = 3/2$), completing the ESR spectral and magnetic susceptibility analyses and gaining significant physical insights into their electronic structures.

【序】 有効スピンハミルトニアンは大きなゼロ磁場分裂 (ZFS) 定数を持つ金属錯体の ESR スペクトルの解析に用いられてきたが，得られる g 値 (g^{eff}) は量子化学計算から得られる g 値 (g^{true}) からかけ離れた値を取る．我々はスピン量子数 $S = 7/2$ までの g^{eff} と g^{true} 間の関係式をスピンハミルトニアンの厳密対角化法および純正ゼーマン摂動法を用いて導出した[1]．本研究では，我々が導出した関係式の有用性を示すために，picket fence 高スピンマンガンポルフィリン錯体[Mn^{II}(TpivPP)(1-MeIm)] (**1**, $S = 5/2$), [Mn^{II}(TpivPP)(2-MeHIm)] (**2**, $S = 5/2$) [2]，高スピン鉄ポルフィリン錯体[Fe^{III}(TMP)(4-ClPyNO)₂]BF₄ (**3**⁺BF₄⁻, $S = 5/2$) [3]，およびコバルト錯体 *cis*-[Co^{II}(*hfac*)₂(H₂O)₂] (**4**, $S = 3/2$) [4]の解析を行った．これらの錯体は X 線結晶構造解析，X-band (9.5 GHz 帯) ESR

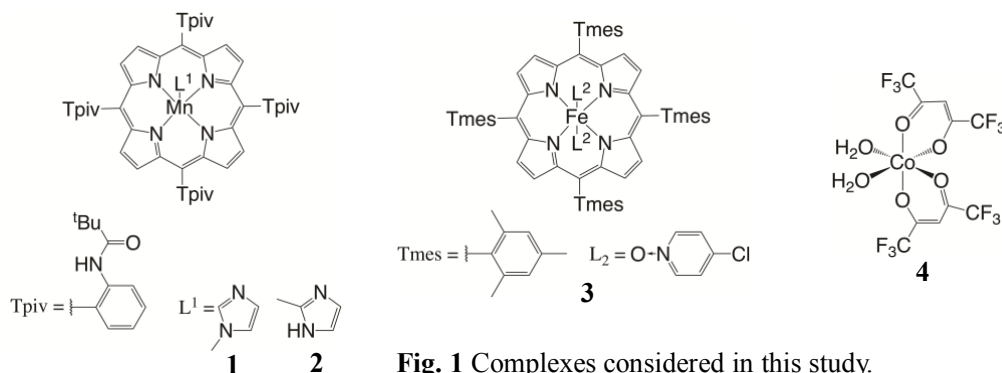


Fig. 1 Complexes considered in this study.

スペクトルが報告されているが、有効スピンハミルトニアンによる解析がなされているため、完全スピンハミルトニアンを用いて解析を行い、錯体の電子状態について考察した[5].

【方法】 $g^{\text{eff}}-g^{\text{true}}$ 関係式の導出において、完全スピンハミルトニアン \mathcal{H} は電子ゼーマン項および微細構造項のみを考慮した.

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} \quad (1a)$$

$$= D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta(S_x g_x B_x + S_y g_y B_y + S_z g_z B_z) \quad (1b)$$

ここで \mathbf{g} , \mathbf{D} はそれぞれ \mathbf{g} テンソルと微細構造テンソル, β はボーア磁子, \mathbf{S} はスピン演算子, \mathbf{B} は静磁場ベクトルである. 式(1b)は式(1a)を微細構造および \mathbf{g} テンソルの主軸座標系で書き下した式である (D , E はゼロ磁場分裂定数). 有効スピンハミルトニアンでは式(1a)の第二項のみを考慮し, $S=1/2$ とおいた. \mathbf{g} テンソルと \mathbf{D} テンソルが共軸である場合と共軸でない場合を検討した. $g^{\text{eff}}-g^{\text{true}}$ 関係式は, 完全スピンハミルトニアンから求めた同一クラマース二重項間のエネルギー差が, 有効スピンハミルトニアンの電子ゼーマン項に等しいとして導出した.

$$E_{+M_S}(g, B, D, E) - E_{-M_S}(g, B, D, E) = g^{\text{eff}} \beta B \quad (2)$$

左辺のエネルギーは \mathcal{H} の厳密対角化, および式(1a)の右辺第一項を非摂動項, 第二項を摂動項としたゼーマン摂動法[1]から求めた. ESR スペクトルのシミュレーションには EasySpin (ver. 5.1.12) [6]を用いた.

また, 理論的に磁気的テンソルを得るために ORCA[7]プログラムを用いた量子化学計算を行った.

【結果・考察】 図 2(a)にマンガン錯体 **2** のスペクトルシミュレーションを示す. 青線および赤線はそれぞれ有効スピンハミルトニアン, 完全スピンハミルトニアンに基づくシミュレーションである. 実測スペクトルでは 100 mT–1500 mT の広範囲にわたって信号が観測された. 我々は 450 mT 以上の領域に現れた信号の一部が off-principal axis extra line であると考え, ゼロ磁場分裂 ($D = +0.7 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.004$) を考慮することで, 主軸方向のカノニカルピークに加えて, 有効スピンハミルトニアンによる解析では見落とされていた off-principal axis extra line を再現することができた (図 2(b)).

コバルト錯体 **4** の量子化学計算は \mathbf{g} テンソルと \mathbf{D} テンソルが共軸でない可能性を示唆したため, 共軸の条件を取り除いた関係式の導出を行った. 発表では $g^{\text{eff}}-g^{\text{true}}$ 関係式の導出, およびそれぞれの錯体の電子状態について議論する.

【参考文献】

- [1] T. Yamane, K. Sugisaki, K. Sato, T. Takui *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 24769 (2017).
- [2] Q. Yu, Y. Liu, D. Liua and J. Li, *Dalton Trans.* **44**, 9382 (2015).
- [3] Y. Ide *et al.* *Dalton Trans.* **46**, 242 (2017).
- [4] D. V. Korchagin *et al.* *Dalton Trans.* **46**, 7540 (2017).
- [5] T. Yamane, K. Sugisaki, H. Matsuoka, K. Sato, T. Takui *et al.* *submitted to Dalton Trans.*
- [6] S. Stoll and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178**, 42 (2006).
- [7] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).

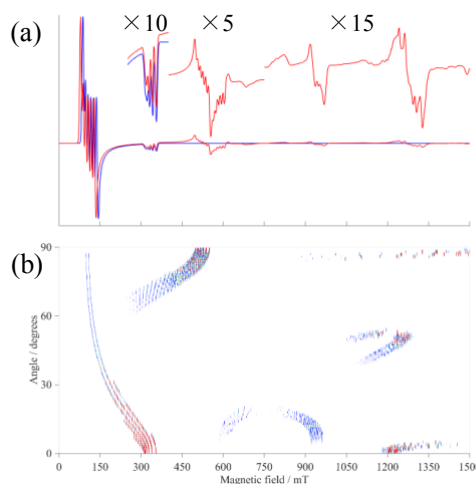


Fig. 2 (a) Simulated X-band ESR spectra of the solution sample of the Mn(II) complex **2** based on both the fictitious spin-1/2 Hamiltonian (blue) and the full spin Hamiltonian approaches (red). Spin Hamiltonian parameters: $g_x^{\text{eff}} = 5.9$, $g_y^{\text{eff}} = 5.9$, $g_z^{\text{eff}} = 1.96$, $A_x^{\text{eff}}(^{55}\text{Mn}) = 750 \text{ MHz}$, $A_y^{\text{eff}}(^{55}\text{Mn}) = 750 \text{ MHz}$, $A_z^{\text{eff}}(^{55}\text{Mn}) = 240 \text{ MHz}$; $g_x = 2.19$, $g_y = 2.12$, $g_z = 1.96$, $A_x(^{55}\text{Mn}) = 280 \text{ MHz}$, $A_y(^{55}\text{Mn}) = 270 \text{ MHz}$, $A_z(^{55}\text{Mn}) = 240 \text{ MHz}$, $D = +0.7 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.004$. (b) The angular dependence of the ESR spectra from the principal z - to x -axis based on the full spin Hamiltonian approach. Colors denote the transition intensities.