

大きいゼロ磁場分裂定数を持つ高スピニコバルト(II)錯体の ESR スペクトルにおける一般解析法

(阪市大院理¹・JST さきがけ²) ○山根 健史¹・杉崎 研司^{1,2}・佐藤 和信¹・豊田 和男¹・塩見 大輔¹・工位 武治¹

ESR analyses of high spin cobalt(II) complexes with large zero-field splitting parameters (¹Graduate School of Science, Osaka City University, ²JST PRESTO) ○Takeshi Yamane¹, Kenji Sugisaki^{1,2}, Kazunobu Sato¹, Kazuo Toyota¹, Daisuke Shiomi¹, Takeji Takui¹

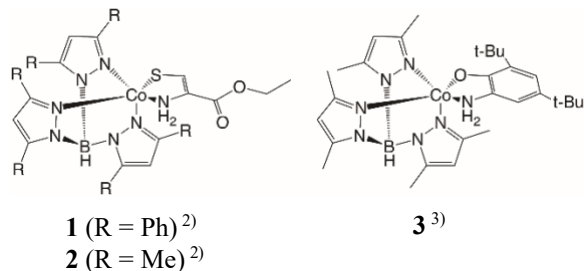
A fictitious spin-1/2 Hamiltonian approach is a putative method to analyze ESR spectra from high spin complexes with sizable zero-field splitting (ZFS) parameters. In this approach, the analyses result in the effective magnetic parameters such as g - and A -values (g^{eff} , A^{eff}), which are far from the theoretical true g - and A -values (g^{true} , A^{true}) obtainable from reliable quantum chemical calculations. We established the analytical procedure for analyzing the ESR spectra of high spin Co(II) complexes ($S = 3/2$, $I = 7/2$) with sizable ZFS tensors. Our generalized method, which is applicable to non-collinear cases among **D**-, **g**- and **A**-tensors, is based on the analytically derived relationships between the fictitious spin-1/2 and true spin Hamiltonians.

Keywords : Electron Spin Resonance Spectroscopy, High Spin Metallocomplex, Cobalt Complex, Zero-Field Splitting Parameter, Quantum Chemical Calculation

ゼロ磁場分裂 (ZFS) 定数の大きい高スピン金属錯体は、生体内において重要な役割を果たしているだけでなく磁気材料への応用も期待されている。このような系の ESR スペクトル解析は、仮想スピン 1/2 ハミルトニアンに基づいて行われてきた。しかし、得られた磁氣的パラメータ (g^{eff} , A^{eff}) は、系本来のスピン量子数に基づく量子化学計算によるパラメータ (g^{true} , A^{true}) とかけ離れており、直接比較ができなかった。我々はこれまでにスピン量子数 $S \leq 7/2$ までの錯体に対して、スピンハミルトニアン of 厳密解析解を用いて g^{eff} - g^{true} 関係式を導出し、種々の遷移金属錯体の ESR スペクトル解析に適用した¹⁾。

本研究では、超微細相互作用定数に対する関係式を導出し、確立した ZFS 定数の大きいコバルト錯体 ($S=3/2$, $I=7/2$) の ESR スペクトルの一般解析法を 3 種類の錯体^{2,3)}に適用した。この手法は **D**, **g** および **A** テンソルの主軸が共軸

でない場合にも適用可能である。スピンハミルトニアンの厳密エネルギー解に基づいて計算した A^{true} の E/D 依存性から理論的 A^{true} を決定し、関係式の妥当性を裏付けることができた。



1) T. Yamane, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 24769.; T. Yamane, et al., *Dalton. Trans.* **2018**, 47, 16429. 2) A. A. Fischer, et al., *Dalton. Trans.* **2017**, 46, 13229. 3) P. Kumar, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10984.