

シアン架橋鉄-コバルト4核錯体の電子状態と 磁氣的相互作用に関する理論研究

○北河康隆, 浅岡瑞稀, 宮城公磁, 西久保玲奈, 中野雅由

阪大院基礎工

kitagawa@cheng.es.osaka-u.ac.jp

近年、熱や光になどの外場により、電荷やスピン状態、ひいては物性が変化する分子性材料が報告されつつある。これらは、次世代の分子技術に必須なナノスイッチ素子としての可能性を持っていることから、大変注目を集めている。筑波大学の太田グループにより報告された新規シアン化物イオン架橋鉄-コバルト4核錯体は、熱や光によってコバルトイオンと鉄イオン間の電荷移動を伴うスピン転移現象を起こし、磁性が大きく変化する[1]。このような多重安定性は、理学的に興味深いのみならず、上記の外場スイッチングという応用的視点からも注目されている。本錯体は低温領域では $(\text{Fe(II)}^{\text{LS}}\text{Co(III)}^{\text{LS}})_2$ (閉殻: LS) 状態をとるが、高温領域では $(\text{Fe(III)}^{\text{LS}}\text{Co(II)}^{\text{HS}})_2$ (開殻: HS) 状態に変化する。また、LS 状態で 800nm 付近の光を吸収することにより Inter-valence charge transfer (IVCT)を通じて HS 状態に変化することも明らかになっている。これまでに磁化率など、いくつかの実験結果が報告されているが、より詳細な解析には、第一原理計算を用いた電子状態解析が有効である。

そこで本研究では、X線構造解析で得られた座標を元に、非磁性 (LS) 相と磁性 (HS) 相の電子状態およびスピン状態を求め、特に磁性相では鉄-コバルト間に作用する磁氣的相互作用を定量的に算出することを試みた。さらに TDDFT 計算を実行し、800nm 付近に見られるピークの起源を明らかにした。まず、低温相と高温相での錯体の構造モデル (図1) を用いて、DFT 計算を実行し、フロンティア軌道を明らかにした。この結果、HOMO は Fe サイトに、そして低温構造では LUMO に Co サイトの軌道があることがわかった。HOMO-LUMO gap は低温構造では高温構造の半分程度であった。低温構造では鉄、コバルトイオン共にスピンを持たない閉殻スピン構造であるが、高温構造では各イオンがスピンを有する開殻スピン構造であるため、金属イオン間には磁氣的な相互作用が生じる。そのエネルギー差をスピン多重度の違いによるエネルギー差から、有効交換積分 (J) 値を算出したところ、Fe-Co 間には弱い強磁性的な相互作用があり、その大きさは 11cm^{-1} であることが明らかとなった。その後、低温構造において、TDDFT 法による励起状態解析をすることにより、光によるスイッチングのシミュレーションを実行した。その結果、実験的に示唆されていた 800nm 付近に Fe イオンから Co イオンに遷移する2つの IVCT バンドがあることが明らかとなった。[2]

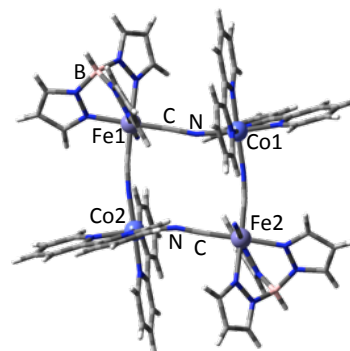


図1 Fe-Co 錯体のモデル構造

References

- [1] (a) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 978; (b) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3592.
- [2] Y. Kitagawa, M. Asaoka, K. Miyagi, T. Matsui, M. Nihei, H. Oshio, M. Okumura, M. Nakano, *Inorg. Chem. Front.*, **2015**, 2, 771.