

## 鉄(II)スピנקロスオーバー錯体の電子状態計算

日女大院・理<sup>1</sup>○榎川 佐保<sup>1</sup>, 村岡 梓<sup>1</sup>

## Electronic Structures of Fe(II) Spin-Crossover Compounds

○Saho Kajikawa<sup>1</sup>, Azusa Muraoka<sup>1</sup><sup>1</sup>Department of Mathematical and Physical Sciences, Japan Women's University, Japan

**【Abstract】** Spin-crossover (SCO) complexes show the SCO phenomenon: a remarkable bistability between diamagnetic low spin (LS) and paramagnetic high spin (HS) states depending on several parameters such as temperature, light, magnetic field, pressure, etc. In recent years, owing to the marked transformation of magnetic properties, colors, and molecular structures of transition metal complexes following the SCO phenomenon, SCO complexes have been attracting much attention for technological applications, e.g., high-density information storage, display devices, and micro-sensors.

The density functional theory (DFT) has commonly been used to investigate SCO complexes, therefore, appropriate selection of functional is crucial to obtain correct results. The purpose of this study is to theoretically elucidate the qualitative properties of electronic and spin states of iron (II) cyano-based SCO complexes using the optimal density functional which is determined by comparing with the experimental results. We have theoretically predicted the molecular structures and several features of HS and LS.

**【序】**

温度、光、圧力などの外場によって、低スピン (LS) と、高スピン (HS) の間でスピン状態が変化する現象をスピנקロスオーバー (SCO) という (Fig. 1)。この SCO 現象を伴う遷移金属錯体である SCO 錯体は、電子状態を変化させることによって、分子構造や色、磁性を大きく変化させるため、光磁性メモリやディスプレイなどへの応用が近年注目を集めている<sup>[1]</sup>。

そこで、本研究では鉄(II)シアノ系 SCO 錯体  $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$  における電子状態への理論的なアプローチにより、更なる応用のための SCO 錯体の電子状態や分子間相互作用の理解を目指す。 $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$  は、転移温度  $T^{\text{HS} \rightarrow \text{LS}} \approx 117\text{K}$ 、 $T^{\text{LS} \rightarrow \text{HS}} \approx 147\text{K}$  において非常に協調的な一次の相転移を示す SCO 錯体である。現在までに、Slimani らによって、 $\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2$  (L = btr, phen) 錯体について、密度汎関数法 B3LYP(c = 0.05) を用いてエンタルピーの議論がなされてきた<sup>[2]</sup>。我々は、実験的に得られた物性値との比較により、最適な汎関数の探索を行い、各スピン状態の分子構造、IR スペクトル、HS/LS エンタルピー差 ( $\Delta H = H_{\text{HS}} - H_{\text{LS}}$ ) について議論する。

**【計算方法】**

$\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2$  孤立分子について、Gaussian 09 により、密度汎関数法(DFT)で各スピン状態の構造最適化と振動数計算、エネルギー計算を行った。初期構造には X 線回折実験で得られた結合長と結合角<sup>[3]</sup>を用いた。汎関数を探索するため、hybrid-GGA 汎関

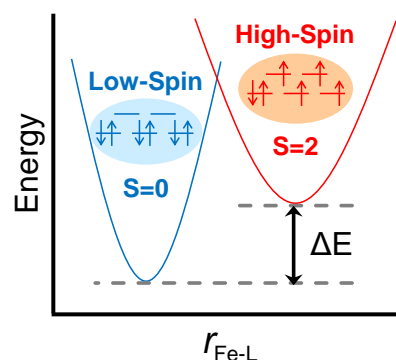


Fig. 1 Spin crossover diagram.

数(B3LYP、MPW1PW91、CAM-B3LYP、 $\omega$ B97XD、B97D)、GGA 汎関数(BLYP、BPW91、PBEPEB、PBEh1PBE)、meta-GGA 汎関数(M06、M06L、M06HF)、基底関数は 6-31G(d)を使用した。

### 【Fe(btr)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> の分子構造】

Fig. 2 は B3LYP/6-31G(d) で構造最適化した、LS 状態の Fe(btr)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> である。Fe 原子を中心にして、周囲に btr 配位子が Fe 原子に対して平面に、NCS 群が水平方向に配位している。Fe-配位子(L)の結合長  $r_{\text{Fe-L}}$  は、LS 状態では 1.99 Å、HS 状態では 2.27 Å となり、スピン遷移によって大きく構造変化することが確認できた。この結合長  $r_{\text{Fe-L}}$  は、汎関数に大きく依存する。メタ GGA 汎関数では、HS と LS の  $r_{\text{Fe-L}}$  の差が大きく、GGA 汎関数は hybrid-GGA 汎関数に比べて  $r_{\text{Fe-L}}$  が長くなる傾向があった。

### 【IR スペクトル】

Fig. 3 に各スピン状態の振動数計算を示す。HS、LS 共に近い波数領域にピークを持つことがわかる。最も強度が大きい  $\approx 2150 \text{ cm}^{-1}$  は C≡N 結合が反対称伸縮振動である。 $\approx 3280 \text{ cm}^{-1}$  には C-H 結合の振動、 $\approx 1540 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\approx 630 \text{ cm}^{-1}$  では五員環の対称伸縮振動と面外変角振動が確認できた。

また、C≡N 結合の振動は HS では  $2148 \text{ cm}^{-1}$  と  $2127 \text{ cm}^{-1}$  に現れるのに対して、LS では高波数側にシフトし、スプリットが見られなかった。振動解析した結果、この波数領域では、Fe と結合している C≡N 結合の同位相振動と、逆位相振動モードがあり、HS と LS ではこの二つの振動強度比が大きく異なることが分かった。

### 【汎関数の探索】

Fe(btr)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> の  $\Delta H$  の計算結果を Fig. 4 に示す。図中の点線は  $\Delta H$  の実験値( $\Delta H^{\text{cooling}} = 8.03 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta H^{\text{heating}} = 8.94 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[4]</sup> である。Fig. 4 より、実験と近い  $\Delta H$  を得ることができている。負の  $\Delta H$  は HS の相転移が LS より低温で起こっていることを示し、LS 状態を基底状態とする実験事実とあっていないが、中でも M06L は最も実験値に近い  $\Delta H$  を導出した。一方、BLYP などの GGA 汎関数の多くでは  $\Delta H$  が正であり、LS を基底状態と見積もることができた。各スピン状態における物性値の特性も併せて報告する。

### 【参考文献】

- [1] S. Amabilino, R. J. Deeth, *Inorg. Chem.* **56**, 2602-2613 (2017)
- [2] A. Slimani, X. Yu, A. Muraoka, K. Boukheddaden, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 9005-9012 (2014)
- [3] S. Pillet, J. Hubsch, C. Lecomte, *Eur. Phys. J. B*, **38**, 541-552 (2004).
- [4] A. Rotaru, M. M. Dirtu, C. Enachescu, R. Tanasa, J. Linares, A. Stancu, Y. Garcia, *Polyhedron.*, **28**, 2531-2536 (2009)

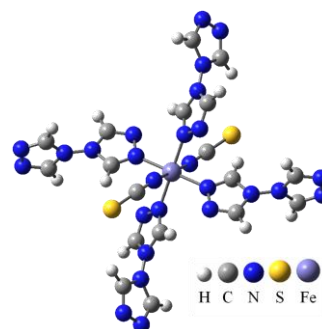


Fig. 2 Calculated LS states molecular structure of Fe(btr)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>.

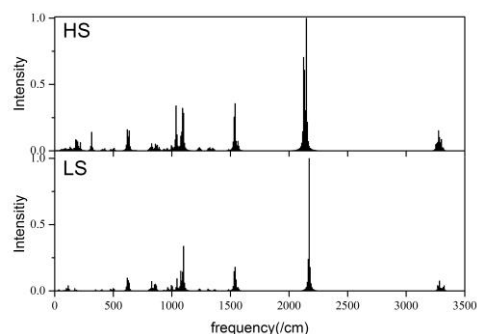


Fig. 3 Calculated IR spectra of HS (top) and LS (bottom) states in Fe(btr)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>.

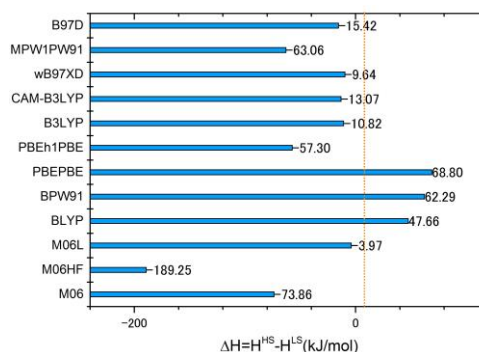


Fig. 4 Enthalpy difference between HS and LS states of Fe(btr)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> SCO single molecule calculated using various functionals. The vertical dotted line (8.03kJ/mol) is experimental enthalpy.