

金属フタロシアニン錯体の電子構造に関する理論的研究

(北大院理) 菊地 輝、武次 徹也、野呂 武司、中山 哲

Yu Derrick Ethelbherth C.、稲辺 保

[緒言] 軸配位子を持つ金属フタロシアニン錯体 $[M(\text{Pc})\text{X}_2]$ は、軸位に配位子が結合しているために環同士が face to face で一次元に重なる事が出来ず、端のベンゼン環同士が階段状に重なった導電性分子性結晶を形成する(図1)。小さな軸配位子を持つ錯体ではベンゼン環同士の重なりが大きくなるため、高い導電率が期待される。しかし、中心金属として磁気モーメントを持つ Fe^{III} を導入した場合、導電率の軸配位子依存性が逆の傾向を示すことが稲辺らにより見出された。 $[\text{Fe}(\text{Pc})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{CN}$) において、配位子の大きさからは導電率は $\text{CN} > \text{Cl} > \text{Br}$ のように予測されるが、実験ではこの順序が逆になる。本研究では、そのメカニズムをミクロスコピックな立場から明らかにするために、磁性を持つ中心金属($\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ru}$)と磁性を持たない中心金属(Co)を有する金属フタロシアニン錯体 $[M(\text{Pc})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{CN}$) に対して ab initio 計算を行い、軸配位子及び中心金属の違いが電子状態に及ぼす影響を検討した。

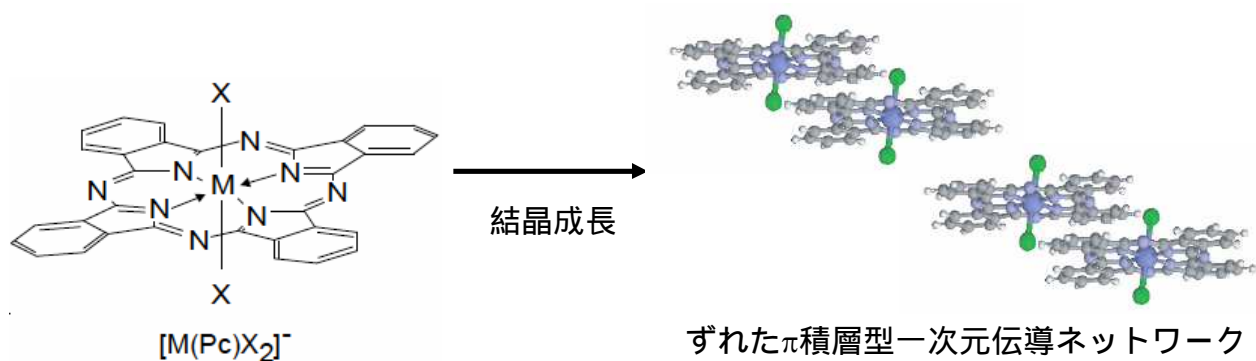


図1 . 金属フタロシアニン錯体の構造

[計算方法] 金属フタロシアニン錯体 $M^{\text{III}}(\text{Pc})\text{X}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ru}; \text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{CN}$) のアニオン状態に対し Hartree-Fock 法で D_{4h} 対称の分子構造を決定し、中性状態とアニオン状態の電子構造を吟味した。基底関数には、Stuttgart-Köln の有効内殻ポテンシャルと DZP を用いた。軸配位子を持つ金属フタロシアニン錯体は低スピン型の電子配置を持ち、それぞれの金属($\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ru}$)における d 電子数は 4, 5, 6, 5 である。配位子場理論から考えると、Fe 及び Ru の不対スピンは縮退した d_{xz}, d_{yz} のどちらかに存在し電子状態として縮退するので、2 状態を等価に扱う SA-MCSCF 法を適用した。

[結果及び考察] 実験で見られた、Fe フタロシアニン錯体における導電率の特異性は、Fe の磁気モーメントにより引き起こされるキャリア電子の散乱(π -d 相互作用)によるものと考えられる。この π -d 相互作用の軸配位子依存性を調べるために、Pc 環の π 性の SOMO と不対電子を持つ d_{xz} , d_{yz} 軌道のエネルギー差を見積もった。図 2 に各錯体の d 軌道のエネルギー、図 3 に SOMO と中心金属の d 軌道のエネルギー差を示す。これらの図から、SOMO と d 軌道のエネルギー差は d 軌道のエネルギー準位により決まることがわかる。軸配位子依存性については、エネルギー差は中心金属に関係なく $CN < Br \leq Cl$ の傾向を示す。SOMO と d 軌道のエネルギー間隔が小さいほど不対スピン同士が整列しやすく、 π -d 相互作用は大きいといえるので、Fe フタロシアニン錯体における導電率の軸配位子依存性の逆転傾向は、d 軌道と SOMO のエネルギー間隔の傾向と矛盾しない。

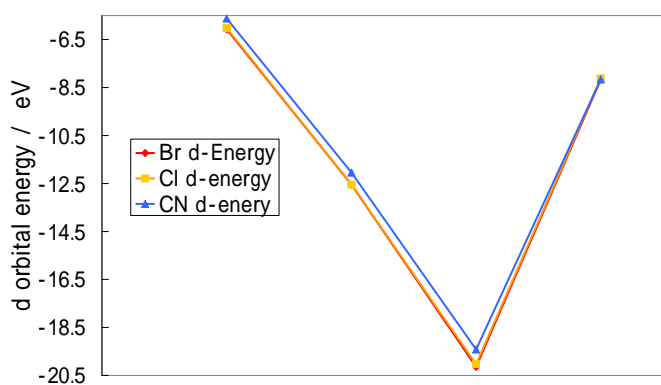


図2 各中心金属におけるd軌道エネルギーの軸配位子依存性

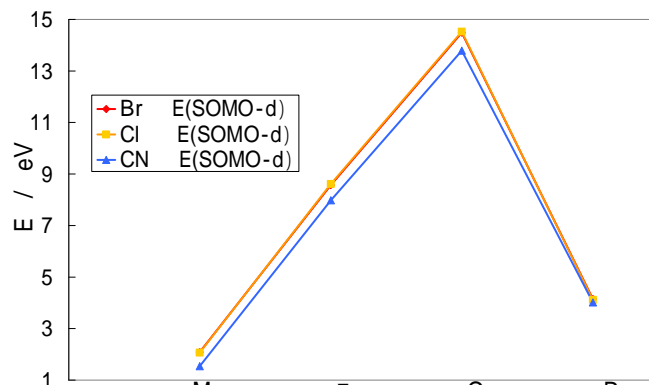


図3 $\Delta E(SOMO-d)$ の中心金属及び軸配位子依存性

π -d 相互作用についてより定量的に考察するために、高スピン状態と低スピン状態のエネルギー差から鉄フタロシアニン錯体の有効交換相互作用 $J_{\pi-d}$ の値を見積もった。

$$J_{-d} = \frac{{}^{LS} E - {}^{HS} E}{{}^{HS} \langle S^2 \rangle - {}^{LS} \langle S^2 \rangle}$$

結果を表 1 に示す。表 1 より、 $J_{\pi-d}$ は正の値を持つので強磁性的な相互作用であることがわかる。また、 $J_{\pi-d}$ の大きさについても軌道エネルギー差と同様の軸配位子依存性を示し、導電率の逆転傾向と矛盾しない。

表1 Feの有効交換積分(eV)

軸配位子	CASSCF	CASPT2
Br	0.00733	0.01077
Cl	0.00685	0.00978
CN	0.00845	0.01488

当日は他の金属フタロシアニンについての $J_{\pi-d}$ もあわせて報告する。