

## 1P128

### CuM 異核二核錯体の磁氣的相互作用に関する理論的研究

(阪大院・理) ○畑ヶ 宇宙, 安田 奈都美, 斉藤 徹, 片岡 祐介, 北河 康隆,  
川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆

【序】ヘテロ 2 核錯体では金属イオンの組み合わせにより、磁気軌道の直交から強磁性的相互作用が起きることがある。このことは相互作用する金属イオンの分子軌道と関係している。二つの金属イオンの磁気軌道（不対電子の存在する軌道）が直接又は架橋基の HOMO を介して重なりを有する時は反強磁性相互作用が、重なりがなく直交するときは強磁性相互作用が起こる。コンパートメント配位子  $H_4fasen$  を用いると  $N_2O_2$  サイトに  $Cu^{2+}$ ,  $O_4$  サイトに  $M^{2+}$  又は  $VO^{2+}$  を結合させた一連の CuM ヘテロ 2 核錯体を合成することができる。興味深いことにこれらの錯体のスピン交換積分  $J$  は金属イオンの組み合わせにより次のようになることが報告されている。

$J(CuVO) = 59\text{cm}^{-1}$ ,  $J(CuMn) = -22\text{cm}^{-1}$ ,  $J(CuCo) = -35\text{cm}^{-1}$ ,  $J(CuNi) = -75\text{cm}^{-1}$ ,  $J(CuCu) = -330\text{cm}^{-1}$   
xy 軸を面内配位原子の方向に取ると、Cu(II) の不対電子は  $d_{x^2-y^2}$  軌道にあることから各対イオンの不対電子の軌道がどの軌道かで定性的に説明可能である。

そこで、本研究では Cu(II)M(II) 錯体の金属原子 M の異なるいくつかの錯体を用い、密度汎関数により、それらの磁性がどの程度再現されるかを調べた。

要旨では  $M=VO(II)$  の Cu(II)VO(II)  $fasen$  錯体に関して計算を行った結果を記す。

【理論】 サイト ab 間の有効交換積分 ( $J_{ab}$ ) 値は山口の式

$$J_{ab} = \frac{E^{LS} - E^{HS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{LS}}$$

で計算される。

これを近似スピン射影 (AP) 有効交換積分値という。有効交換積分値の分母は必ず正で、分子は HS 状態と LS 状態のエネルギーの差になっていることより、

$J_{ab} < 0$  の時、 $E_{BS}^{LS} < E^{HS}$ : LS (anti-ferro) が安定

$J_{ab} > 0$  の時、 $E_{BS}^{LS} > E^{HS}$ : HS (ferro) が安定

となる。この J 値の見積もりを様々な汎関数を用いて算出した。

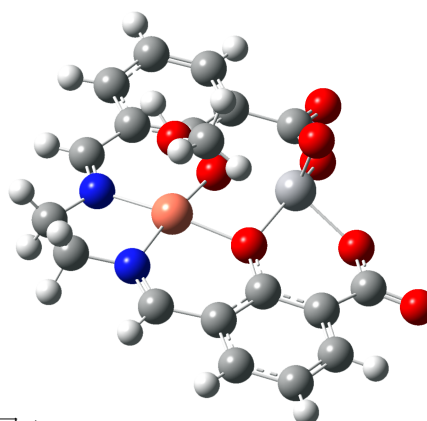


図 1  
Cu(II)VO(II)  $fasen$  錯体の分子模型

## 【結果・考察】

上述の方法を図 1 に示した Cu(II)V0(II)錯体へと適用した。この錯体は中心部に Cr(II)V0(II)を含みこれの金属イオンの磁気軌道が錯体の磁性の性質を決定する。本研究では上述の手法を用い、二つの金属イオン間の磁氣的相互作用を求めた。X 戦構造解析の座標を仮定し、基底関数を Cu:midi+pd, V0:6-311G, その他:6-31G として計算したエネルギーを表 1 にまとめた。

計算により算出されたエネルギーと $\langle S^2 \rangle$ により山口の式を用いて J 値を算出すると、 $J(\text{UHF})=683\text{cm}^{-1}$ ,  $J(\text{H\&HLYP})=43\text{cm}^{-1}$ ,  $J(\text{UB3LYP})=56\text{cm}^{-1}$  となり、UHF を除いて実験に近い値となった。次に得られた J 値を説明するために自然軌道解析とスピン密度解析を実行した。スピン密度の結果を表 2 にまとめた。Cu 上はいずれの手法もほぼ同程度のスピン密度であるが、V0 に関しては UHF のみスピン分極が過剰になっていることが分かる。この過剰なスピン分極が J 値の過大評価の原因であると考えられる。

当日は M(II)の異なるいくつかの fasen 錯体にも上述の方法を適用し、各イオン種の分子軌道が磁性にどのように影響するかを検討し、発表する。

表 1

Cu(II)M(II)の fasen 錯体の M(II)=V0(II)錯体の計算された J 値

手法	UHF	UH&HLYP	UB3LYP	実験値
J 値 ( $\text{cm}^{-1}$ )	683	43	56	59

表 2

Cu 及び V0 イオン上のスピン密度(低スピン状態)

	UHF	UH&HLYP	UB3LYP
Cu	0.86	0.74	0.60
V	-1.95	-1.19	-1.09
O	0.96	0.22	0.14

## 参考文献

[1]N. Torihara, H. Okawa and S. Kida, *Chem. Lett.*, **1978**, 1269

[2]O. Kahn, J. Galy, Y. Journax, J. Jaud and

I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2165(1982)