

## 1P-108

### ゼロ磁場分裂定数 $D$ の分子軌道法による計算

(阪大院理)

吉村 翔平, 中島 諒, 伊藤 章, 木下 啓二,

川上 貴資, 北河 康隆, 山中 秀介, 奥村 光隆

### *Ab initio* calculations of zero-field splitting parameter $D$

by the molecular orbital methods

(Osaka Univ.) S.Yoshimura, R.Nakajima, A.Ito, K.Kinosita

T.Kawakami, Y.Kitagawa, S.Yamanaka, M.Okumura

#### 【序】

三重項以上の多重度をもつ分子において観測されるゼロ磁場分裂は、その電子構造を大きく反映する重要な物理量であり、分子磁性の分野において実験、理論計算の両面で積極的に研究が行われている。しかし、今日に至るまで、その相互作用パラメーターで異方的なスピン間相互作用に関連づけられる  $D$  値、 $E$  値の定量的な計算手法は確立されておらず、量子化学計算によるアプローチが期待されている。ゼロ磁場分裂は Spin-Spin Coupling(SS)項と Spin-Orbit Coupling(SOC)項に起因し、これらの項は 2 次の摂動論により記述できる。主に金属錯体では SOC 項が、有機分子では SS 項が主要な項であることが多いが、両者の効果がともに無視できない場合もある。

このゼロ磁場分裂定数の計算を行ううえで、我々は単分子磁石に注目した。単分子磁石は分子内の磁気異方性により高スピン状態が安定となる物質群であり、分子メモリなどのナノデバイスへの応用が期待されている。この単分子磁石においては、高スピン状態が安定となるためにはゼロ磁場分裂定数  $D$  が大きな負の値をもつことが実用上必要である。しかし現状では、この  $D$  値の符号を決定する要素に関する知見はあまり得られておらず、系統的な単分子磁石合成の指針は与えられていない。そこで、われわれは  $D$  値の符号に関する規則性を見出すことを念頭に、量子化学計算によるアプローチを行った。

今回は、 $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{terpy})\text{X}_2$  錯体についての計算を行った。この系は配位するアニオン(X)により  $D$  値の符号が変化することが報告されている興味深い系である。

#### 【理論】

ゼロ磁場分裂は以下のハミルトニアンで記述される。

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2]$$

$D$  値への寄与は、SS 項については以下のような McWeeny-Mizuno の式にスピン密度を代入して得られる。

$$D_{kl}^{(\text{SS})} = \frac{g_e^2}{4} \frac{\alpha^2}{S(2S-1)} \sum_{\mu\nu} \sum_{\kappa\tau} \{P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} P_{\kappa\tau}^{\alpha-\beta} - P_{\mu\kappa}^{\alpha-\beta} P_{\nu\tau}^{\alpha-\beta}\} \langle \mu\nu | r_{12}^{-5} \{3r_{12,k}r_{12,l} - \delta_{kl}r_{12}^2\} | \kappa\tau \rangle$$

## 1P-108

SOC 項は以下のような式を用いて得られる。

$$\hat{H}_{\text{SOC}} = \frac{\alpha^2}{2} \left[ \sum_i \sum_A Z_{Ar_{iA}^{-3}} \hat{l}_{iA} \hat{s}_i - \sum_i \sum_{i \neq j} \hat{l}_{ij} r_{ij}^{-3} \hat{s}_i + 2 \hat{l}_{ij} r_{ij}^{-3} \hat{s}_j \right]$$

$$D_{pq}^{(0)} = -\frac{1}{S^2} \sum_J \delta_{S_J S} \Delta_J^{-1} \langle \psi_I^{SS} | \sum_{i,A} Z_{Ar_{iA}^{-3}} \hat{l}_{A,p} \hat{s}_0(i) | \psi_J^{S_J S_J} \rangle \langle \psi_J^{S_J S_J} | \sum_{i,A} Z_{Ar_{iA}^{-3}} \hat{l}_{A,q} \hat{s}_0(i) | \psi_I^{SS} \rangle$$

$$D_{pq}^{(+1)} = -\frac{1}{(S+1)(2S+1)} \sum_J \delta_{S_J S+1} \Delta_J^{-1} \langle \psi_I^{SS} | \sum_{i,A} Z_{Ar_{iA}^{-3}} \hat{l}_{A,p} \hat{s}_{-1}(i) | \psi_J^{S_J S_J} \psi_J^{S_J S_J} \rangle \langle \psi_J^{S_J S_J} \psi_J^{S_J S_J} | \sum_{i,A} Z_{Ar_{iA}^{-3}} \hat{l}_{A,q} \hat{s}_{+1}(i) | \psi_I^{SS} \rangle$$

$$D_{pq}^{(-1)} = -\frac{1}{S(2S-1)} \sum_J \delta_{S_J S-1} \Delta_J^{-1} \langle \psi_I^{SS} | \sum_{i,A} Z_{Ar_{iA}^{-3}} \hat{l}_{A,p} \hat{s}_{+1}(i) | \psi_J^{S_J S_J} \psi_J^{S_J S_J} \rangle \langle \psi_J^{S_J S_J} \psi_J^{S_J S_J} | \sum_{i,A} Z_{Ar_{iA}^{-3}} \hat{l}_{A,q} \hat{s}_{-1}(i) | \psi_I^{SS} \rangle$$

### 【計算】

今回は  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})\text{Br}_2$ 、 $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{terpy})(\text{SCN})_2$  について、 $D$  値の符号に対する分子構造、及び配位子の違いによる効果を検証するために、種々の計算を行った。計算は密度汎関数法により行い、汎関数は UB3LYP 汎関数を用いた。基底関数は中心金属である Mn(II) については wachters+f、配位子については 6-31++G\*\*、6-311++G\*\* を用いた。また、 $D$  値の計算は、SS 項については得られた UNO のスピン密度を McWeeny-Mizuno の式に代入して求めた。SOC 項については、Neese らの Coupled-Perturbed(CP)法、及び Pederson、Khanna らの Pederson-Kahanna(PK)法に基づいて行った。全ての量子化学計算には Gaussian09、ORCA2.9.1 を用いた。結果の詳細は当日報告する。

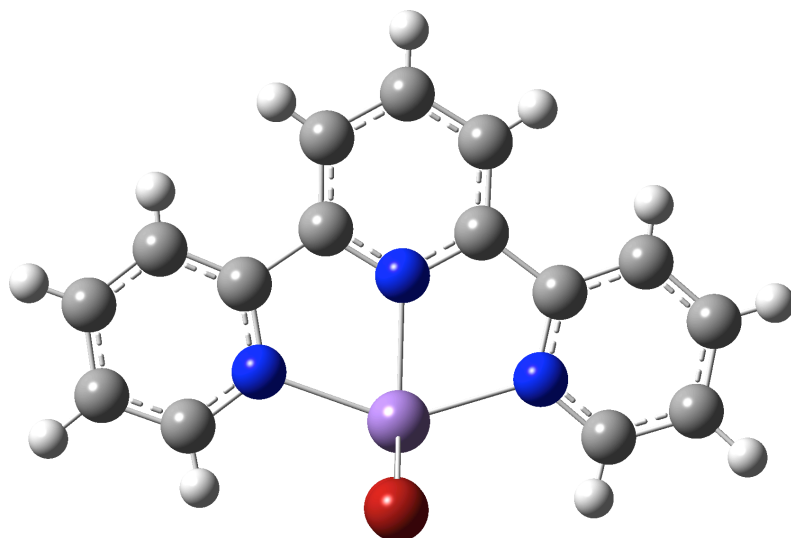


図 1.  $\text{Mn}(\text{terpy})\text{Br}_2$

### 【参考文献】

- [1] F.Neese, E.I.Solomon, *Inorg. Chem.*, **37**, 6568, 1998
- [2] F.Neese, *J.Chem. Phys.*, **127**, 164112, 2007
- [3] C.Mantel, C.Baffert, I.Romero, A.Deronzier, J.Pécaut, M.N.Collomb, C.Duboc, *Inorg. Chem.* **43**, 6455,