

ダブルデッカー型フタロシアニン Tb(III)錯体の 構造および電子状態に関する理論的研究

(阪大院理¹・東北大院理²・JST CREST³)○北河康隆^{1,3}・吉村翔平¹・加藤恵一^{2,3}・
川上貴資¹・山中秀介¹・山下正廣^{2,3}・奥村光隆¹

Theoretical studies on structure and electronic structure of double-decker Tb(III)-phthalocyanine complex.

(Osaka Univ.¹, Tohoku Univ.², JST CREST³)

○Yasutaka Kitagawa^{1,3}, Shohei Yoshimura¹, Keiichi Katoh^{2,3}, Takashi Kawakami¹,
Shusuke Yamanaka¹, Masahiro Yamashita^{2,3}, Mitsutaka Okumura¹

【序】 デバイスの微細化は年々進んでおり、例えば近年発売された Intel の Haswell は 22nm プロセスまできている。他方、その限界は近づいていると考えられており、そのような背景から分子デバイスの実現が期待されている。磁性分子は高密度記憶デバイスの観点から注目を集めており、なかでも負の磁気異方性パラメータ (D) 値をもつ単分子磁石はそのもっとも有力な候補である。一般的な SMM では分子のスピサイズを S とすると、スピが反転する転移温度は DS^2 に比例する為に、大きな D あるいは S を有する系が望ましい。ランタノイド三価イオンを内包するダブルデッカー型フタロシアニン錯体 (LnPc_2^- , $\text{Ln}=\text{Tb(III)}$, Y(III)) が SMM としての振る舞いを示すことを 2003 年に石川らが報告して以来¹、多くの類似錯体が報告されてきた。ランタノイド系列の希土類イオンは f 電子による大きな $J(L+S)$ を有することから高いブロッキング温度が期待され、Tb(III) に関しては、 $J=\pm 6$ と ± 5 の大きなエネルギー差が遅い磁化緩和速度の理由とも考えられている¹。このような理由から本研究では Tb(III) の TbPc_2^- 錯体に注目する。 TbPc_2^- の X 線構造解析結果は CSD に 2 例報告されているが、いずれの場合も 2 つのフタロシアニンは歪み、反った構造であった (図 1(A), (B))。また近年、アニオン錯体 (TbPc_2^-) に加え、加藤・山下らは中性分子 (LnPc_2 , $\text{Ln}=\text{Tb(III)}$, Y(III)) の合成・構造解析を報告している²。興味深いことに、本錯体の 2 つのフタロシアニンは対称で平行に配置している (図 1(C))。分子構造は磁性にもっとも重要な因子のひとつであるため、本研究では TbPc_2^- (中性/アニオン) の分子構造を理論計算により最適化し、安定構造を見積もるとともに、電子およびスピン状態を議論した。

【計算手法】 本系では π 電子を多く有するフタロシアニン同士が面間距離約 2.8~2.9Å で接することから、分散力が重要となることが予測される。通常密度汎関数法では分散力の取り込みは弱いとされていることから、これを経験的パラメータとして含んだ、B3LYP-D を使用した。比較の為に、

B3LYP による計算も行った。基底関数としては Tb には Dolg らの Stuttgart ECP を使用し、他の元素には 6-31G* を使用した。

【結果】 構造最適化結果を図 1(D)、(E) に示す。(D) が B3LYP で最適化したもの、(E) が B3LYP-D で最適化したものである。一見して分かるように、B3LYP 構造はフタロシアンニンが大きく反り上がっているが、B3LYP-D 構造では平行に保たれている。例えば、(D) では A-C 間距離が 1.463Å であるが、(E) では 0.262Å である。この結果は TbPc_2 構造における分散力の重要性を示している。(D)、(E) ともにアニオンで構造最適化を行ったが、実験 (A)、(B) とは異なった結果となった。次いで同様に、B3LYP-D 法で中性分子を計算したところ、加藤らの実験結果と良く一致した。以上の結果は、B3LYP-D 計算は分子の構造を良く記述できていることを示すとともに、(A)、(B) のアニオン種における X 線構造のゆがみは、何らかの要因が作用している可能性が示唆された³。得られた構造での電子状態を調べたところ、フロンティア軌道は Pc の軌道からなり、その性質を良く反映していることが示された。その他、磁気的性質などは当日報告する。

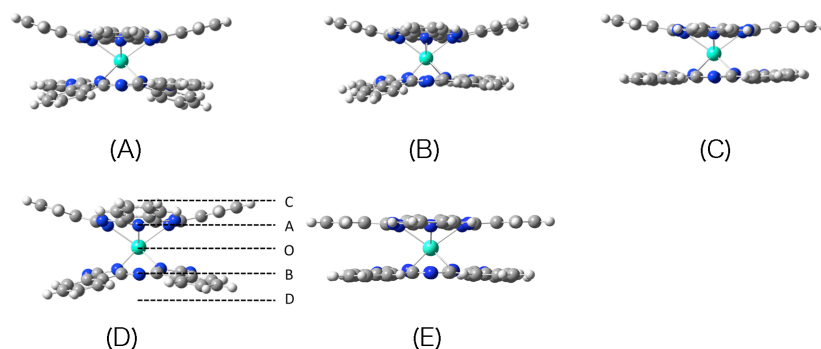


図 1 TbPc_2 の分子構造。(A) Loosli ら(アニオン)、(B) Branzoli ら(アニオン)、(C) 加藤ら(中性)、(D) B3LYP 構造(アニオン)、(E) B3LYP-D 構造(アニオン)

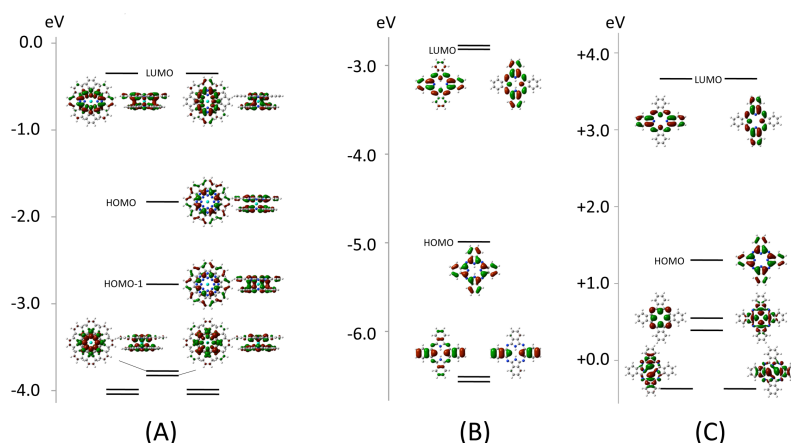


図 2 (A) TbPc_2^- 、(B) PcH_2 、(C) Pc^{2-} のフロンティア軌道

References

1. N. Ishikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8694; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 11265.
2. K. Katoh, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 9967.
3. Y. Kitagawa *et al.*, *Mol. Phys. in press*. DOI:10.1080/00268976.2013.825341