

1D16

単核錯体の零磁場分裂定数Dの分子軌道法による算出と多変量解析による解析
(阪大院理) 川上 貴資・木下 啓二・齋藤 徹・北河 康隆・山中 秀介
・山口 兆・奥村 光隆

Theoretical calculations of zero-field splitting parameter D for mononuclear complex
and multivariate analysis of the results

(Osaka Univ.) Takashi Kawakami, Keiji Kinoshita, Toru Saito, Yasutaka Kitagawa,
Shusuke Yamanaka, Kizashi Yamaguchi, Mitsutaka Okumura

【序】「分子磁性」の研究領域でこれまでに創出されてきた一連の物質群は、全て非常に興味深いものである。当然、本講演者を含めた分子軌道法を駆使してアプローチする科学者にとっても興味の尽きないところである。例えば、単分子で巨大なスピンを持つ「単分子磁石」では、分子内磁気異方性によりゼロ磁場でも磁気モーメントが発生し、これは電子のスピンの軌道角運動量が複雑に相関した結果として生じる。これらの物性や発現機構を計算化学にて解析することは、非常に意義深い。

その単分子磁石に関しては、負のD値が発現することが必要条件であり、そのような物質としては、D. Gatteschiらの「 Mn_{12} クラスタ」($Mn_{12}O_{12}(AcO)_{10}(H_2O)_4 \cdot 2AcOH$; $D = -0.50 \text{ cm}^{-1}$)が代表的である。これらは(1)遷移金属のd軌道電子をその起源として、さらに(2)複数のスピンサイトが協同的に作用することで大きなブロッキング温度を発現している。これに関しては、我々は従来より分子軌道法により解析している[1]が、本発表では、更に「多変量解析」手法を導入して、より詳細な解析を実行した。

【理論】 磁性を解析するには、相互作用パラメータ(J, t, U 等)が非常に有用でありが、加えて磁気異方性も単分子磁石の解析には重要となってくる。ハミルトニアンは $H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$ であり、零磁場分裂定数 (ZFS) である D, E 値は、スピン - スピン (SS) 相互作用やスピン - 軌道 (SO) 相互作用に起因する。以前に我々が紹介したように、分子軌道法に基づく様々な取扱いにより、定量的に算出することが出来る。

また、今回導入する多変量解析に関しては、例えば、分子生物学などのシミュレーション計算では、相同性の定量的な解析などで有用であることが立証されている。この多変量解析には様々な分析法があり、それぞれに特徴がある。特に今回は、「主成分分析」を採用する。これは、対象が複数の変数によって記述されている場合に、対象を少数の「総合指数」にて記述することで、全体の中での位置づけの明確化などを図

る。その際には、なるべく情報の損失が少なくなるように留意する。

【計算・結果】 Mn_{12} クラスタに関して解析した。この分子には中心に4個の Mn^{IV} ($S=3/2$) が酸素原子で架橋した立方体型に存在し、周囲に8個の Mn^{III} ($S=2$) が存在し、これらの磁氣的相互作用により全体で $S=10$ の高スピン分子である。DFT汎関数 B3LYP、基底関数 def2-TZVP、CP法で計算すると、 $D=-0.39\text{cm}^{-1}$ であり実験値に近い値を得た。

より詳細な解析では、これらの Mn^{III} の各部分構造から一軸性スピン構造が発現し (D 値は負)、これらが合成されることで、 Mn_{12} クラスタ全体としてのスピンモーメントが発生することが判明した。つまり、全分子計算での $\Delta E^{ZFS}=39\text{cm}^{-1}$ に対し、部分構造の総和では $\Delta E^{ZFS}=38.5\text{cm}^{-1}$ 、 Mn^{III} 部分からでは $\Delta E^{ZFS}=37.3\text{cm}^{-1}$ となり、良く一致した。

この結果について、まず(1)に関して考察した。 Mn^{III} サイト自身は、伸長した配位環境での d^4 電子が遷移することで大きな負の D^{SO} 項を発生している。一方、 Mn^{IV} サイトの寄与はごく小さい。つまり、 Mn_{12} クラスタの磁気異方性の根源を理解するためには、この歪んだ単核錯体を理解することが大切である。そこで、「 $Mn^{III}(H_2O)_6$ モデル錯体」にて、その結合距離や角度などを系統的に変化させることで、 D 値の依存性を調べた。ここで多変量解析を導入した。また、前述のスピン-軌道 (SO) 相互作用に関して、軌道エネルギーや占有数が、発現する D 値に強く相関することが、我々の従来の研究で判明している。そこで、多変量解析を導入してより定量的に解析を行った。一般に単核錯体は単分子磁石(クラスタ)を作成のための基礎であり、金属や配位子やその形状などの D 値依存性は興味深く、これを理論的に分子軌道法と多変量解析に系統的に解析する利点は大きい。

次に(2)に関して考察した。この異方性の加成則は経験的に知られているが、本研究では、その条件などについて理論的に追究した。各 Mn^{III} 原子に個別に着目すると、それぞれの軸はほぼcollinear的であった。しかし、磁化容易軸はその局所的な配位環境に依存するため、一般化した議論をするためには、non-collinear的な磁性も考慮する必要がある。つまり、加成則が成立する条件として、各部分構造間の相互作用の検証も必要である。阿波賀らによる $Mn_{11}Cr$ クラスタなどでの実験報告が非常に有用であった。詳細は当日に講演する。

[1] 錯体化学会選書「金属錯体の量子・計算化学」(山口兆, 榊茂好, 増田秀樹 編著)
三共出版(2014秋(予定)), 第4-2-2章