

## TbPc<sub>2</sub> 錯体における f- $\pi$ 軌道間の 磁氣的相互作用に関する理論的研究

(阪大院基礎工<sup>1</sup>・阪大院理<sup>2</sup>・東北大院理<sup>3</sup>・JST CREST<sup>4</sup>)○北河康隆<sup>1,3</sup>・倉橋裕幸<sup>2</sup>・  
加藤恵一<sup>3,4</sup>・川上貴資<sup>2</sup>・山中秀介<sup>2</sup>・山下正廣<sup>3,4</sup>・奥村光隆<sup>2</sup>・中野雅由<sup>1</sup>

### Theoretical study of magnetic interaction between f- $\pi$ orbitals on TbPc<sub>2</sub> complex.

(Osaka Univ.<sup>1</sup>, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, JST CREST<sup>3</sup>)

○Yasutaka Kitagawa<sup>1,3</sup>, Yasuyuki Kurahashi<sup>1</sup>, Keiichi Katoh<sup>2,3</sup>, Takashi Kawakami<sup>1</sup>,  
Shusuke Yamanaka<sup>1</sup>, Masahiro Yamashita<sup>2,3</sup>, Mitsutaka Okumura<sup>1</sup>, Masayoshi Nakano<sup>1</sup>

**【序】** 電子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 プロセスまで至っている。他方、微細化に伴う問題点も散見され、その限界は近づいているとも考えられている。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。高密度記憶デバイスという観点からは磁性分子が注目を集めており、単分子磁石 (SMM) はそのもっとも有力な候補である。2003年に石川らにより報告された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アニオン錯体 (LnPc<sub>2</sub><sup>-</sup>, Ln=Tb(III), Y(III)) は、SMM 挙動を示すことが示され<sup>1</sup>、以来、多くの類似錯体が合成されてきた。近年、アニオン錯体に加え、中性錯体 (LnPc<sub>2</sub>) の合成・構造解析も報告されている<sup>2</sup>。これらの系では、中心のランタノイドイオンの f 電子に加え、フタロシアニンの  $\pi$  軌道にも電子スピン (ラジカル) を有することから、f- $\pi$  軌道間には磁氣的相互作用が生ずることが予想される。我々の研究グループではこれまで、TbPc<sub>2</sub> 中性錯体での DFT 計算を実行し、f 電子と  $\pi$  (ラジカル) 電子の間には、強磁性的な相互作用が働くことを報告した。本研究では、さらに詳細に解析し、その強磁性相互作用の発現機構や分子構造依存性を示した。

**【計算手法】** f 軌道と  $\pi$  軌道の電子スピン間に働く磁氣的相互作用を調べるために、強磁性 (FM) 的および反強磁性 (AFM) 的にカップルした2つのスピン状態を、X 線構造および最適化構造両方で算出し、そのエネルギー差を見積もった。またさらに、フタロシアニン自身の構造は固定したまま、上下のフタロシアニン間の相対角を変化させることにより、f- $\pi$  軌道間の磁氣的相互作用の構造依存性を求めた (図1)。尚、X 線構造解析による上下のフタロシアニンの相対角  $\theta$  は 45° である。汎関数

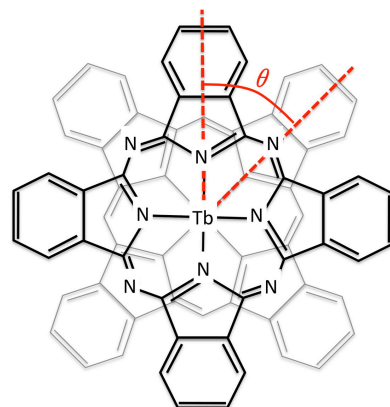


図1 TbPc<sub>2</sub> の分子構造の模式図  
図中  $\theta$  は2つのフタロシアニンの相対角を表す

はフタロシアニン間の分散力を考慮するため B3LYP-D を使用し、基底関数は Tb には Stuttgart ECP を、他の元素には 6-31G\* を使用した<sup>3</sup>。

**【結果】** まず、アニオン錯体 ( $\text{TbPc}_2^-$ ) ならびに中性錯体 ( $\text{TbPc}_2$ ) (FM、AFM 状態) において計算されたスピン密度を図2に示す。アニオン錯体では f 軌道にしかスピンは存在しないため、Tb イオン上にのみに密度が見られたが、中性錯体では広くフタロシアニンの  $\pi$  軌道の上に非局在したスピンが見られた。FM 状態と AFM 状態とのエネルギーを比較したところ、FM 状態が安定となり、f 軌道と  $\pi$  軌道との間に働く強磁性的な相互作用が示された。しかし、FM 状態と AFM 状態間のエネルギー差は小さく  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  程度であった。次に、フタロシアニン間の相対角と錯体の安定性並びに磁氣的相互作用との相関調べた。まず、FM 状態、AFM 状態それぞれで相対エネルギーの角度依存性をプロットしたところ、図3(A)のようになり、実験的に得られている  $45^\circ$  が最安定であることが確認できた。次いで各々の角度での FM 状態と AFM 状態のエネルギー差  $\Delta(E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}})$  を求めたところ、 $45^\circ$  付近のみが正の値、つまり強磁性的な相互作用を示し、他の領域では反強磁性的な相互作用を示すことが分かった(図3(B))。この原因

を明らかにするため、自然軌道解析を行い軌道占有数から f- $\pi$  (ラジカル) 軌道間の重なりを求めた。すると、 $\theta = 45^\circ$  のときはその重なりは 0.004 と非常に小さいが、そこから外れるにつれ、その重なりは大きくなることが明らかになった。以上のことから、相対角  $\theta$  の僅かの違いが、f- $\pi$  軌道間の重なりや磁氣的相互作用に影響を与えることが明らかとなった。これまで、f 電子と  $\pi$  電子との間に働く磁氣的な相互作用と軌道重なりについての議論は不十分であり、本研究の結果は有為なものと思われる。結果の詳細は当日報告する。

## 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.*, **2014**, *112*, 995.

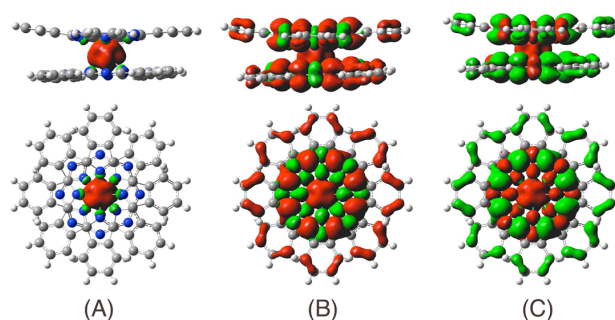


図2 (A) アニオン錯体 ( $\text{TbPc}_2^-$ ) のスピン密度と、中性錯体のうち(B) FM 状態と(C) AFM 状態のスピン密度

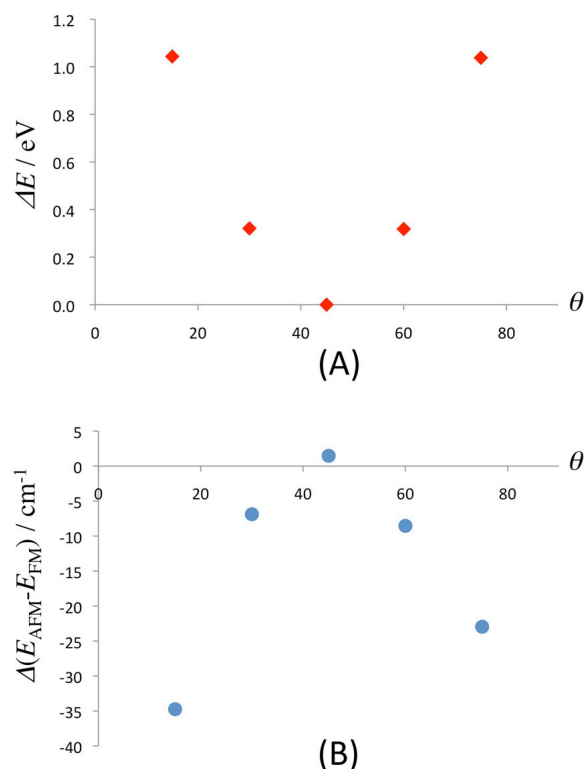


図3 (A) フタロシアニンの回転に対する相対エネルギー変化と、(B) f- $\pi$  軌道間の磁氣的相互作用エネルギーの変化