

## 1次元 Ni 錯体の電気伝導における

## スピン状態の効果に関する理論研究

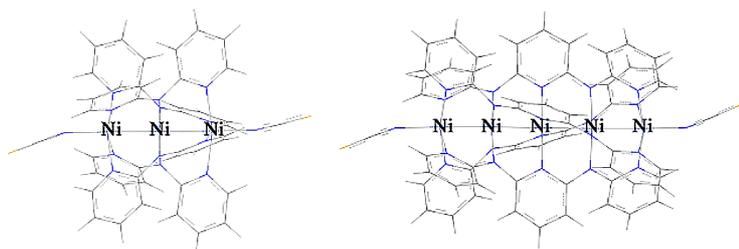
(阪大院基礎工) ○北河康隆, 竹林拓, 浅岡瑞稀, 宮城公磁, 中野雅由

Theoretical study of spin state effect for electron conductivity of  
one-dimensional Ni complexes

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.) ○Yasutaka Kitagawa,

Taku Takebayashi, Mizuki Asaoka, Koji Miyagi, Masayoshi Nakano

【序】トップダウン的なダウンサイジングの限界から、分子を用いたボトムアップ的なデバイスの開発が課題として挙げられている。近年の合成・測定技術の進歩により、様々な構造と機能を有した分子が実現していることから、分子デバイスの時代は着実に近づいていると言える。Peng らのグループにより報告されている oligo- $\alpha$ -pyridylamino 配位子を有する一連の1次元多核金属錯体は、単分子ワイヤの有力な候補として考えられている[1]。なかでも、Cr、Co、Ni 錯体においては、conductive AFM (c-AFM)により、実際に単分子電気伝導度が測定されている[1]。また、Ni 錯体は両端の Ni イオン上に  $s = 1$  の局在スピンを有し、それらが弱く anti-ferromagnetic (AFM) coupling していることが SQUID の実験から明らかになっている。これは、AFM 状態と ferromagnetic (FM)状態とのエネルギー差が小さいことを示しており、もし、両スピン状態間で電気伝導性が大きく異なるならば、外部磁場によりスピン状態を変化させ電気伝導性を制御できる可能性がある。つまりこの分子の『電子輸送』の機能に『スイッチ』の機能を付加できるかもしれない。本研究グループでは、これまで Ni(II) 3核 ( $\text{Ni}_3(\text{dpa})_4(\text{NCS})_2$ ) および5核錯体 ( $\text{Ni}_5(\text{tdpa})_4(\text{NCS})_2$ ) に着目し、鎖内磁氣的相互作用や、基底状態 (AFM 状態) における電気伝導性を密度汎関数 (DFT) 計算により明らかにしてきた[2]。そこで、本研究では FM 状態においても電気伝導性を求め、両者を比較することによ

図1 Ni<sub>3</sub>(dpa)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub> (左)および Ni<sub>5</sub>(tdpa)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub> (右)

り、スピン状態によるスイッチングの可能性を検証した。

【計算】電極に結合した錯体のモデル構造を構築し、まず電子状態を DFT 計算で求め、その分子軌道や軌道エネルギーから伝導性を計算した。錯体の構造としては X 線構造解析の座標を使用した。金電極は Au dimer で近似し、NCS 配位子が Au(111) 面の bridge site に結合していると仮定した。汎関数としては B3LYP を使用し、基底関数は Ni イオンには MIDI+p を、NCS 配位子には 6-31+G\* を、そして他の原子には 6-31G を使用した。開殻電子状態の考慮のためにスピン非制限計算を使用した。DFT 計算には Gaussian09 を、伝導性の計算には Lou, Mujica らの方法に基づき [3]、開殻分子用に開発したプログラムを使用した [4]。

【結果と考察】まず、計算によって得られた Ni 3 核および 5 核錯体の I-V 曲線を図 2 に示した。基底状態である AFM 状態において、5 核錯体の 1V での電流は 5nA 程度となったが、これは実験値 (8nA) と半定量的に一致した。FM 状態においても同様に伝導性を調べたところ、3 核、5 核いずれの錯体においても FM 状態のほうがより高い伝導性を示した。分子軌道を解析したところ、伝導性に寄与している軌道は主に  $\sigma$  型の軌道と、硫黄と金電極の接合部に局在した軌道であることが明らかになった。特に、電極との接合部の分子軌道は、AFM 状態では NCS-Au 部分に分極して局在しているが、FM 状態では非局在化し、そのために伝導性が異なることが明らかになった。また、3 核錯体では、AFM 状態と FM 状態とで大きく伝導性が異なったが、これは 3 核錯体の非常に高い対称性のために、軌道が擬縮退しやすくなり、AFM 状態では軌道がより局在しているためであることも示唆された。錯体内の磁氣的相互作用の大きさと、スピン状態間の伝導性の違いから、外部磁場によるスイッチングの可能性についても考察した。

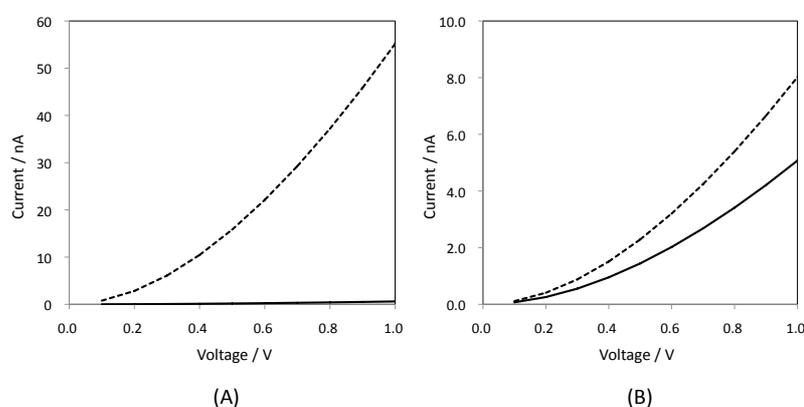


図 2 (A)Ni 3 核錯体と(B)Ni5 核錯体の I-V 曲線。

実線は AFM 状態、破線は FM 状態の結果を示している

**References :** [1]S-M. Peng et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 56.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4059.; S-Y. Lin et al., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 959. [2]Y. Kitagawa et.al, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16200. [3] V. Mujica, M. Kemp, M.A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 6849; C-K. Wang, Y.Fu, Y. Luo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 501. [4] Y. Nakanishi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, 84, 366.