

1P024 マンガンポルフィリン・TCNE 一次元錯体の磁氣的相互作用に関する理論的研究

(阪大院理) ○小泉健一, 庄司光男, 北河康隆, 山口兆

[序] マンガンは生態系、無機錯体などのほとんど全ての分野で非常に重要な役割を担っている。例えば光合成タンパクの活性中心ではマンガンクラスターが中心的な役割をしていることがわかっている。高酸化状態のマンガンを含んだマンガンポルフィリン二量体については、これが水を分解し酸素を発生させる触媒になることが報告されている。

マンガンは多様な価数を取ることができるので、その反応も多彩なものになっている。その一方でマンガンの d 軌道はスピン源の役割を果たし、物性論、とりわけ分子磁性の面からも興味を持たれている。例えば J.S.Miller[1]等によってマンガンポルフィリン類縁体とテトラシアノエチレン (TCNE) の電荷移動錯体の磁性についての研究が報告されている。これらは二価マンガンを TCNE 側に一つ電子が移り、マンガン-TCNE の一次元スピン鎖を形成していることを示している。さらに、マンガン-TCNE 間は反強磁性的な電子配置を取ることが判っている。このため全体としてはフェリ磁性を発現する。

その磁気感受性や磁気モーメント及び有効交換積分値といった磁氣的性質は、溶媒、ポルフィリン環についた側鎖の種類といった環境に非常に敏感な応答を見せることが判っている。本研究においてはジクロロメタンが溶媒で、ポルフィリン側鎖がブロモフェニルであるケースについて着目しモデル化を行った後計算した。モデル化は計算コストを軽減させるためと同時に物理的に本質的な部分を明かにするためにも必要である。磁氣的性質の指標としては、有効交換積分値に着目してこの値を第一原理計算より算出し、実験値と比較した。

[計算] 計算手法としてはハイブリッド密度汎関数法である UB3LYP, UB2LYP これに加えて UHF について計算を行った。構造については二つのモデル化を行っている。

- (1) ポルフィリン側鎖のブロモフェニルをはずしたマンガンポルフィリンを用いて計算を行った。
- (2) マンガンポルフィリン-TCNE の無限鎖をモデル化してマンガンポルフィリンダイマーとして計算を行った。

実際の計算に当たっては、ケンブリッジ結晶構造データベース (CSD) から得られた座標を元にして上述のモデル化を行い計算した。有効交換積分値の導出においてはスピンハミルトニアンを仮定し、図 2 のような二状態のスピン配列を取った時の total energy の差とスピン二乗の固有値から近似スピン射影のもとに導出している。

実際の計算にあたっては次のようになる。

$$S = s_1 + s_2 + s_3$$

よって

$$S^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + 2s_1s_2 + 2s_1s_3 + 2s_2s_3$$

ハイゼンベルグハミルトニアンは

$$H = \sum_{ab} J_{ab} s_a s_b = \sum J (s_1 s_2 + s_2 s_3)$$

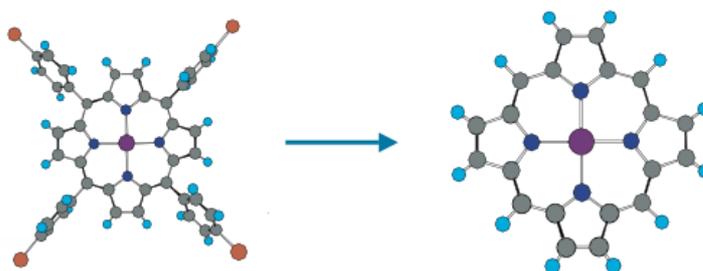


図 1 側鎖のモデル化

ここで相互作用は近接分子の間だけを取り、さらにその作用は等しいとしている。
これより

$$2J(s_1s_2 + s_2s_3) = J(\langle s^2 \rangle + s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + 2s_1s_3)$$

ハミルトニアンを波動関数で挟むと

$$E_{HS} = \langle \square_{HS} | H | \square_{HS} \rangle = J(\langle s^2 \rangle_{HS} + \langle s_1^2 \rangle_{HS} + \langle s_2^2 \rangle_{HS} + \langle s_3^2 \rangle_{HS} + 2\langle s_1s_3 \rangle_{HS})$$

$$E_{LS} = \langle \square_{LS} | H | \square_{LS} \rangle = J(\langle s^2 \rangle_{LS} + \langle s_1^2 \rangle_{LS} + \langle s_2^2 \rangle_{LS} + \langle s_3^2 \rangle_{LS} + 2\langle s_1s_3 \rangle_{LS})$$

各サイトにおけるスピン二乗の固有値が High spin 状態と Low spin 状態で等しいとすると、
上の二式の差から

$$E_{HS} - E_{LS} = J(\langle s^2 \rangle_{HS} - \langle s^2 \rangle_{LS})$$

これにしたがって有効交換積分値を求めた。さらに、モデル化したマンガンポルフィリンダイマーについて自然軌道解析を行った。

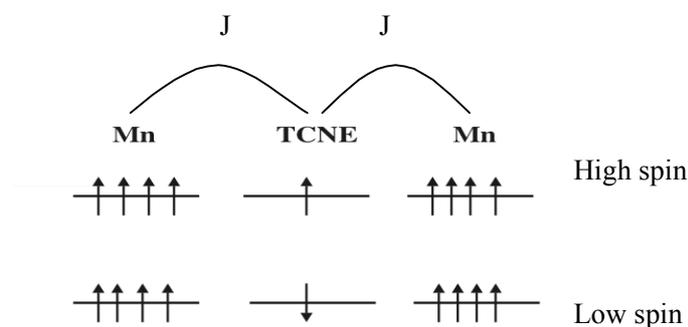


図2 二状態のスピン配列

[結果] すべての計算において図2の Low spin 状態がより安定になることが明らかになった。従って有効交換積分値 (J) の値は負となり、実験的に示唆されているフェリ磁性を支持する結果となった。さらに、有効交換積分値 (J) の絶対値は UHF<UB2LYP<UB3LYP の順で大きくなることが判った。これらの磁氣的相互作用を解明するために自然軌道解析およびスピン密度解析を行った。特に TCNE を介してどのように相互作用するのか解析した。詳細は当日報告する予定である。

参考文献

[1] Durrell K. Rittenberg et al. J.Chem.Soc.Dalton Trans. 2000 3939-3948