

## 2E17 Ni<sub>9</sub> 核クラスターにおける磁気構造についての理論的研究 -配位子置換効果についての理論解析-

(阪大院理) ○庄司光男、小泉健一、浜本智大、前田絵美、  
北河康隆、奥村光隆、山口兆

【序】多核金属クラスターは物理化学的な量子現象のみならず、分子デバイスとしての応用に関しても近年非常に注目を集めている。特に Single Molecular Magnet (SMM) は量子コンピューター素子として期待されている。SMM には強磁性体で磁気異方性が大きい条件( $D < 0$ )が必要である。このような遷移金属クラスターはこれまで多く合成されてきているが、これらの条件はなかなか難しい。そのためこれら強磁性体を作る指針や解析が非常に大切になっている。

このような中で Ni<sub>9</sub> 核クラスター(図 1)は基底状態の磁性を配位子によって変える事ができるため非常に興味深い[1]。配位子  $L=N_3^-$  において強磁性体(基底状態のスピン多重度が  $S=9$ )であり、配位子  $L=OH^-$  では最小( $S=1$ )となる。また  $L=N_3^-$  においては強磁性体であるため、実験からは磁氣的相互作用の解析はできなかった(一般に強磁性体では非常に困難)。

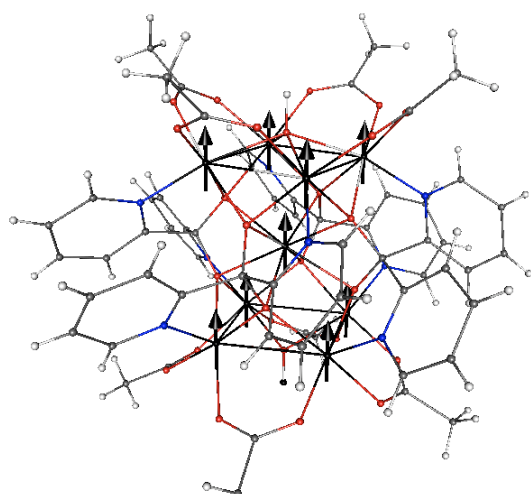


Fig. 1 Ni<sub>9</sub>L<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>8</sub>{(2-py)CO<sub>2</sub>}<sub>4</sub> の分子構造。L は配位子。Produced using the program Makiko[2].

本研究はこの Ni<sub>9</sub> 核クラスターについて第一原理計算を用いた解析を試み、磁氣的相互作用の解析と電子状態解析を行った。特に配位子によってどのように影響されるのかに注目した。また電荷状態の解析のため、新規の解析方法: Molecular Orbital Population Analysis (MOPOPA) を考案した。この解析は CT の大きさや軌道相互作用解析を行う事が可能である。有効交換積分値  $J$  は第一原理計算から求めた。さらにスピンハミルトニアンを解く事によってエネルギー順位を求め、磁化曲線を測定値と比べた。

【方法】系の Ni<sub>9</sub> 核構造と有効相互作用の定義を Fig.2 に示した。

Ni<sub>9</sub> 核のスピンハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
 H = & -2J_1(S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_3 + S_1 \cdot S_4 + S_1 \cdot S_5 + S_1 \cdot S_6 + S_1 \cdot S_7 + S_1 \cdot S_8) \\
 & -2J_2(S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_4 + S_4 \cdot S_5 + S_5 \cdot S_6 + S_6 \cdot S_7 + S_7 \cdot S_8 + S_8 \cdot S_9) \\
 & -2J_3(S_2 \cdot S_4 + S_3 \cdot S_5 + S_6 \cdot S_8 + S_7 \cdot S_9)
 \end{aligned} \tag{1}$$

で記述される。異なる4つのスピン配置を用いて DFT(UBLYP)と HDFT(UB3LYP)計算により各有効交換積分値を第一原理的に求めた。

【結果】有効交換積分値 (J) の結果を Table 1 にまとめた。さらに L=OH において求めた J 値を用いて Eq.(1)を解き、すべてのエネルギーレベルを求める事によって磁化率曲線を求め、実験値と直接比較した(Fig. 3)。その結果、L=OHにおいてよく再現される事がわかった。L=N<sub>3</sub>においても J を決定する事に成功し、磁化曲線を比べる事によって異方性の影響が非常に強い事が解明された。詳細な結果については当日議論する。以上のように本研究により Ni9 核クラスターの配位子変化による電子状態、磁氣的性質が解析された。

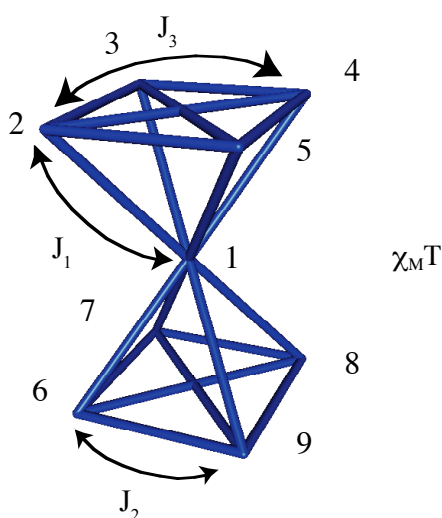


Fig.2 Ni9 cage 構造とスピン間相互作用  $J_1, J_2, J_3$  [2].

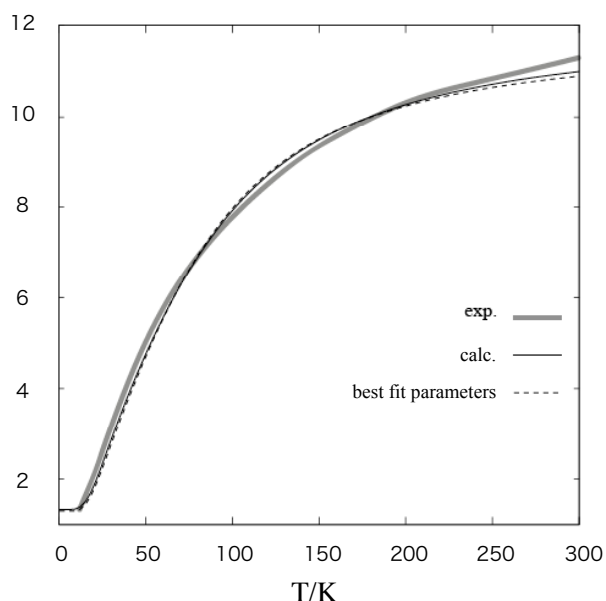


Fig.3 計算値と実験値による磁化率曲線の比較 (L=OH)。

Table 1. Ni9 cage における有効交換積分値 J の比較.

Molecules	Method	$J_1 / \text{cm}^{-1}$	$J_2 / \text{cm}^{-1}$	$J_3 / \text{cm}^{-1}$
L=OH	UBLYP	4.6	3.4	-68.9
	UB3LYP	4.5	5.5	-29.3
	exp.[1]	3.0	9.0	-28.5
L=N <sub>3</sub>	UBLYP	3.2	4.3	-16.4
	UB3LYP	4.4	6.3	0.7

【参考文献】 [1]Papaefstathiou G. S., Escuer A., Vicente R., Font-Bardia M., Solans X., Perlepes S. P., Chem. Commun, 2001, 2414-2415. [2]M.Shoji, Molecular visualization program.