

マンガン酸化物クラスタのスピンの構造

(中京大・教養*, 名市大・システム自然科学**) ○山本茂義*, 舘脇洋**

【序】

近年、MnOクラスタに興味もたれている。単分子磁石 (SMM) の核であること、光合成における光化学系 II の酸素発生複合体のモデルである点が主な理由である。Christouらのグループが高スピン分子を合成している。その多くは $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ などの Mn_{12} の系であるが、その中心にはcubane型 Mn_4O_4 クラスタが核として含まれている。光合成における光化学系 II (PSII) では水が酸化されて酸素が発生する。この酸素発生複合体はOEC (oxygen-evolving complex) と呼ばれ、その中心は Mn_4O_4 であると長らく考えられてきた。最新のX線回折[Ferreira et. al, *Science* **303**, 1831 (2004)]により、 CaMn_3O_4 であることが判明したが、 Mn_4O_4 は依然として重要なモデルである。本研究では Mn_4O_4 クラスタを取り上げ、その電子構造、特にスピン構造を議論する。

【計算方法】

Mn_4O_4 の幾何構造として、ここでは T_d 対称性の立方体とし、Mn-Mn距離を 3.37 Åとした。このMn-Mn距離はモデル化合物の実測値[12]から取っており、Yamanaka et. al [*Polyhedron* **22**, 2013 (2003)]が使用しているものと同じである。Mn-O距離は 2.38 Åとなる。

Mnの基底関数として Koga et al.の pGTF[17s11p7d]に、Tatewaki et al.の valence 4p 用 pGTF[3p]を加えて valence triple-zeta とし、さらに Sekiya et al.の分極関数 pGTF[2f]を(1f)に縮約して、最終的に CGTF(6s5p3d1f)とした。また、酸素原子は pGTF[11s7p]に分極関数 pGTF[1d]を加えて、CGTF(4s3p1d)に縮約した。この基底関数を T7-TZP と呼ぶことにする。

計算方法は UHF, CASSCF, DFT, UMP4 である。通常の DODS 型 broken-symmetry UHF から始めた。UHF には非常に多くの local minima が存在するため、初期軌道、プログラム、基底関数を変えて local minimum を排除する努力をした。使用プログラムは Gaussian 03, MOLCAS 6.0, GAMESS である。DFT の汎関数としては B3LYP を用いた。

【結果と考察】

T7-TZP 基底関数の場合にスピン多重度 1 から 21 に対して得られた UHF 全エネルギーを図 1 に示す。多重度 21 の高スピン状態は一重項よりもエネルギーが低いが、多重度 13 が最もエネルギーが低くなっている。MINI-3 基底関数でも、ほぼ同様の結果が得られている。

4 個の酸素原子について、Mulliken atomic spin population をプロットしたものが図 2 である。spin グラフは多重度 1-9, 11-15, 17-21 の 3 グループに分類できることが分かる。2S+1=17-21 の高スピングループではMn原子の atomic spin population はすべて正、酸素原子はすべて負。2S+1=11-15 の中間スピングループでは、1 個のMn原子が負、2 個の酸素原子が正。2S+1=1-9 の低スピングループでは 1 個のMn原子が負、酸素原子はすべて負となっている。Mnのspin-flipはすべて 3d電子で起きている。中間スピングループをさらに詳しく見ると、スピントリップしたMn原子の方向を向いた最近接の酸素原子の 2p電子がスピントリップしていることが分かった。このことは、Mnの 3d電子はもちろん、酸素原子の 2p電子が磁氣的性質に大きく関与していることを示している。有効交換積分 (J) の計算値は -58.2 cm^{-1} となる。実測値 (-0.51 cm^{-1}) と符号は一致しているが、絶対値

はかなり大きい。

上述の UHF 法では、電子相関効果（特に静的相関）がある程度取り込まれるが十分ではない。電子相関効果を推定するために UCCSD(T)計算を試みたが収束しなかった。このため、DFT(B3LYP)、UMP4 計算を行った。UHF ではスピンの極性が過大評価される傾向があり、電子相関を取り込むと、低スピン状態が安定化すると予想される。実際、DFT(B3LYP)、UMP4 計算では、多重度 13 に見られる谷が低スピン側に移動する。PMP4 では多重度 9 が最安定となった。

図 1

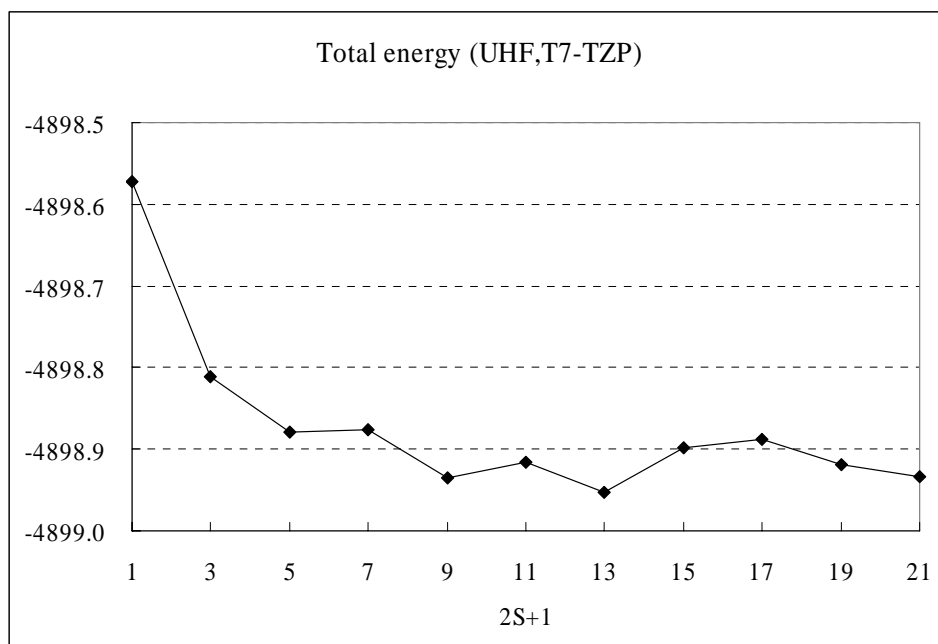


図 2

