

### 3P008

ドナー、アクセプター型遷移金属錯体の磁性における理論的研究  
(阪大院理) ○小泉健一、庄司光男、北河康隆、川上貴資、奥村光隆、山口兆

[序]

分子磁性においては、純有機磁性体、有機-金属ハイブリッド型と様々な系が提案されている。本研究においては、ハイブリッド型における強磁性発現機構についてハイブリッド DFT(UB3LYP, UB2LYP)を用いた計算によって強磁性発現機構を議論する。1987 年におけるデカメチルフェロセン-TCNE 系における強磁性発現の報告[1]は、1960 年代に提案された二つのモデル(McConnell I, McConnell II)によって説明されていた[2, 3]。前者はスピン分極によるものであり、後者は電荷移動によるものである。デカメチルフェロセン-TCNE 系はドナー、アクセプター系を形成しており遷移金属と電子受容体となっている TCNE カチオン上のスピンとの間に強磁性的相互作用が起こっている。この強磁性について J.S.Miller 等の提案した McConnell II のモデルは、W.E.Broderick 等の  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNQ}]$  系及び  $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNQ}]$  系の報告により修正を迫られることになった[4, 5]。J.S.Miller 等も  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_5]^+[\text{TCNE}]$ 、 $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_5]^+[\text{TCNE}]$  の強磁性について報告している[6, 7]。McConnell II のモデルは 1992 年に A.L.Tchougreff の修正をうけた後、スピン分極の現れ方において McConnell I と McConnell II の双方で違いが現れることが予見された。これらの課程から、McConnell I モデルでは金属を挟んでいる環のスピン密度が負であり、McConnell II モデルでは環に正のスピン密度が分布することが予見された[8]。我々はこれまでモデル錯体を用いた、マンガンポルフィリン-TCNE 系やデカメチルフェロセン-TCNE 系において、理論計算から有効交換積分値を求めることにより磁氣的性質を研究してきた。本研究においては、ハイブリッド DFT を用いて Fe, Cr, Mn を含むドナー、アクセプター系の磁氣的性質を解析し、デカメチルフェロセン-TCNE 系の研究において明らかとなった McConnell I モデルのスピン分極機構の立場から理論的に解析を行なった。

[計算]

計算は  $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_5]^+[\text{TCNE}]$  系と  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNQ}]$  系において行なった。ケンブリッジ結晶構造データベースの X 線構造解析の結果を用いてモデル錯体を構成した。金属には藤永の MIDI+p を用い、その他の原子には 6-31G\*を用い、水素は 4-31G レベルで扱った。3 スピンサイトを持つ系において Broken-symmetry 法により、TCNE 及び TCNQ に不対電子が存在する状態を再現し、高スピン(HS)及び(LS)状態を計算した。

計算は、ハイブリッド DFT の汎関数における影響を調べるため UB3LYP と UB2LYP の両手法を用いて計算を行なった。

#### [結果・考察]

##### 1. 有効交換積分値

有効交換積分値の値は $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_5]^+[\text{TCNE}]^-$ と $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNQ}]^-$ の双方において正を示し強磁性を再現することが判った。有効交換積分値の値は UB2LYP, UB3LYP とともに近い値を示すことがわかった。

##### 2. スピン密度

強磁性を再現した電子状態について環上のスピン密度の符号を調べると負になっていることを確認した。これにより McConnell I のスピン分極型モデルが強磁性発現に効いていることを確認した[8, 9]。

##### 3. 自然軌道解析

金属側の d 軌道を含む自然軌道の占有数はほぼ 1.0 であり重なりがほとんど見られないことが明らかになった。TCNE の軌道を含む自然軌道の占有数もほぼ 1.0 であり面間方向の強磁性の原因はこれらの縮退した軌道間の交換相互作用によるものであることが明らかになった。

以上詳細は当日発表する。

#### [参考文献]

- [1] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, (1987), 769
- [2] H. M. McConnell, *Proc. Robert. A. Welch. Found. Conf. Chem. Res.*, 11, (1967), 144
- [3] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 39, (1963), 1910
- [4] W. E. Broderick, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, (1991), 6334
- [5] W. E. Broderick, J.A.Thompson, P.Day, B. M. Hoffman, *Science*, 249, (1990) 401
- [6] J.S.Miller, R.S.Mclean, C.Vazquez, J.C.Calabrese, F.Zuo, A.J.Epstein, *J. Mater. Chem.*, 3, (1993), 215
- [7] G.T.Yee, J.M.Manriquez, D.A.Dixon, R.S.McLean, D.M.Groski, R.B.Flippen, K.S.Narayan, A.J.Epstein, J.S.Miller, *Adv. Mater.*, 3, (1991), 309
- [8] C. Kollmar, O. Kahn, *Acc. Chem. Res.*, 26, (1993), 259
- [9] K. Yamaguchi, M. Okumura, T. Kawamura, T. Noro, K. Nakasuji, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 218, (1992),