

4P049

マンガンポルフィリン錯体における 零磁場分裂定数の第一原理計算

(阪大院理) 武田 亮, 小泉 健一, ○伊藤 正秀, 庄司 光男,
新田 浩也, 山中 秀介, 奥村 光隆, 山口 兆

【序】 近年、単分子磁石や単一次元鎖磁石というものが合成されている。これらは単分子、あるいは単一次元鎖で大きな磁気異方性を持つ、磁石のような物質である。スピンのある軸に平行か反平行かでエネルギーは変わらないが、その間にはポテンシャルの壁があり、ある温度以下ではどちらか一方のスピン状態にある程度固定される。トンネル効果でスピンのフリップする可能性もあるが、磁場をかけることにより大幅にトンネル確率を下げる事が可能である。このような性質のため、これらの新規な物質は分子メモリへの応用性等で現在注目を集めている。

我々はこれまで、独自に開発した第一原理プログラムにより、小さな分子や単分子磁石 $[\text{Mn(III)Cu(II)(Br-sap)}_2\text{Cl(MeOH)}]$ ^[1] の磁氣的相互作用パラメータを解析してきた。^[2] 零磁場分裂定数 D, E の算出には、DFT 波動関数からのスピン軌道相互作用の 2 次摂動を用いる、Pederson らの開発した手法^[2] を採用した。これらの計算から、UBLYP が定量的に近い零磁場分裂定数を与える事が分かった。

本研究ではこの手法を単一次元鎖磁石へと段階的に適用させるべく、マンガンポルフィリン錯体の零磁場分裂定数 D, E の計算を行った。

【計算】 計算に使用した錯体は単一次元鎖磁石 $[\text{MnTXPP}][\text{TCNE}]$ の一次元鎖^[4] であるが、本研究では先ずマンガンポルフィリン錯体単体での計算を行った。座標には $[\text{MnTXPP}][\text{TCNE}]$ の結晶構造の、マンガンポルフィリンの部分だけを使用した。基底関数

表 1. マンガンポルフィリン錯体の零磁場分裂定数

	UHF	UBLYP	UB3LYP	Exp. ^[5]
D [cm ⁻¹]	0.025	-0.206	-0.021	-2.29
E [cm ⁻¹]	-0.002	0.047	0.006	0

はマンガンには Huzinaga の MIDI+P (5333(21)/53(21)/(41)) を、その他の原子には 6-31G* を使用した。計算手法は UHF, UBLYP, UB3LYP を使用した。

【結果と考察】 結果を表 1 に示す。UBLYP に比べ UB3LYP は過小評価されている。UHF は UBLYP とは主軸も D 値の符号も異なり、定性的に異なる結果を与えている。これらの傾向はこれまでの計算においても同様であった。これまでの計算ではこのような場合 UBLYP が最も定量的に良い値を与えていたため、UBLYP の結果を信頼することにする。

実験値として挙げている値はマンガンポルフィリン錯体単体での実験で得られた値^[5] である。これと比べると、UBLYP で得られた値は随分小さくなっている。これは座標として [MnTXPP][TCNE] のものを使用した事が原因と推測される。このように、 D 値は座標に対して敏感ではあるが、定性的に $D < 0$ であるという結果は一致している。

参考文献

- [1] H. Oshio, M. Nihei, A. Yoshida, H. Nojiri, M. Nakano, A. Yamaguchi, Y. Karaki, and H. Ishimoto, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 843-848.
- [2] R. Takeda, M. Shoji, S. Yamanaka, and K. Yamaguchi, *Polyhedron* **24** (2005) 2238-2241.
- [3] J. Kortus, M. R. Pederson, T. Baruah, N. Bernstein, and C. S. Hellberg, *Polyhedron* **22** (2003) 1871-1876.
- [4] D. K. Rittenberg, A. M. Arif, and J. S. Miller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3939-3948.
- [5] J. Krzystek, J. Telser, L. A. Pardi, D. P. Goldberg, B. M. Hoffman, and L.-C. Brunel, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 6121-6129.