

高原子価 Mn 三核錯体([Mn(IV)₃O₄]⁴⁺)の電子状態と磁氣的相互作用に関する DMRG-CASCI 法による解析

(阪大院理¹・理研 R-CCS²・筑波大³) ○川上 貴資^{1,2}・土川 真理恵¹・鳥居 真人¹・宮川 晃一³・山中 秀介¹・奥村 光隆¹・中嶋 隆人²・山口 兆²

Theoretical studies on electronic properties and magnetic interactions in high-valent trinuclear [Mn(IV)₃O₄]⁴⁺ complex by DMRG-CASCI methods (Graduate School of Science, Osaka Univ.¹; RIKEN R-CCS²; University of Tsukuba³) ○Takashi Kawakami^{1,2}, Marie Tsuchikawa¹, Masato Torii¹, Koichi Miyagawa³, Shusuke Yamanaka¹, Mitsutaka Okumura¹, Takahito Nakajima², Kizashi Yamaguchi²

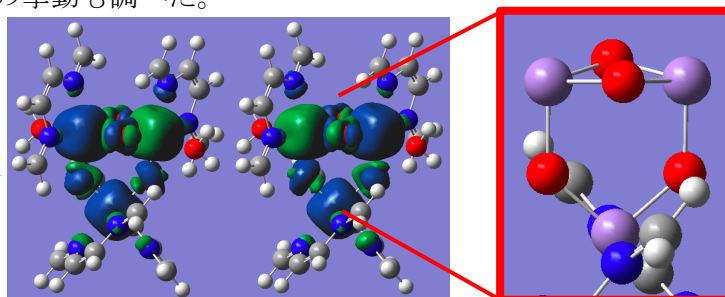
High-valent trinuclear Mn units are commonly important in many metal complex. Magnetic interactions among three spin sources in such systems can describe electronic properties. Though hybrid-DFT methods are usually employed to study these systems, non-dynamical correlation correction is required for more extended discussion. In this study, we introduce DMRG-CASCI methods to overcome limitation of hybrid-DFT methods.

Keywords : high-valent trinuclear Mn complex; DMRG-CASCI

一連の Mn 金属クラスターは、その Mn イオンが多様な酸化状態をとりうることで、興味深い電子物性を発現する。さらに、Mn イオン間を架橋する μ-O 原子の存在により、電子スピン間の磁氣的相互作用も複雑となる。Mn イオンの数に着目すると、多核錯体としての Mn₁₂-acetate クラスターや、天然光合成の酸素発生錯体の CaMn₄O₅ クラスターは、特に有用である。我々は、これらを解析するために、単核や二核錯体から開始して、強相関電子系に分類される電子物性を理論解析してきた。本講演では、高原子価 Mn 三核錯体([Mn(IV)₃O₄]⁴⁺)を取り上げ、新たに、複数の磁氣的相互作用経路の競合に着眼する。

[Mn₃O₄(bpy)₄(OH₂)₂]⁴⁺錯体(図 1)では、3 個の Mn(IV)イオンは相互に架橋 O 原子により接続されており、その間で磁氣的相互作用が発現する。さらに Mn1-Mn2 間の架橋酸素は 2 個、M1-Mn2・M1-Mn3 間の架橋酸素は 1 個であり、そのため有効交換積分値 J_{12} , J_{23} , J_{31} に差異が出てくる可能性が高い。実際に UB3LYP 法(hybrid-DFT)での計算結果(低スピン(4 重項)安定)は、 $J_{12} = -52.9$, $J_{23} = -26.1$, $J_{13} = -26.5$ cm⁻¹であった。つまり、完全なスピンプラストレーション系からずれており理論的に興味深い。DMRG 法は、活性空間内の分子軌道間の相互相関が一次元鎖モデルから逸脱した時に保証されないが、その時の挙動も調べた。

図 1 [Mn₃O₄(bpy)₄(OH₂)₂]⁴⁺ 最安定状態(4 重項)の スピン密度



1) Giovanni Li Manni, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (2021) 19766.