

Mn 三核錯体(Mn(IV)₃,Mn(IV)₂Mn(III))の電子状態と磁氣的相互作用に関する CAS 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}・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 trinuclear Mn complex (Mn(IV)₃,Mn(IV)₂Mn(III)) by CAS-base methods (¹Graduate School of Science, Osaka Univ.; ²RIKEN R-CCS; ³University of Tsukuba) ○Takashi Kawakami^{1,2}, Masato Torii¹, Koichi Miyagawa³, Shusuke Yamanaka¹, Mitsutaka Okumura¹, Takahito Nakajima², Kizashi Yamaguchi²

Trinuclear Mn units are commonly important in many metal complex. Magnetic interactions among three spin sources can describe electronic properties. Magnetic interactions in YMn^{IV}₂Mn^{III}O₄ (**1**) and [Mn^{IV}₃O₄]⁴⁺ (**2**) complexes are focused in order to reveal magnetic spin network nature among many magnetic interaction paths. Though hybrid-DFT methods are usually employed to study these systems, non-dynamical correlation correction is required for more extended discussion and introduce CAS-base methods.

Keywords : trinuclear Mn complex; CAS-base method; effective exchange integrals

一連の Mn 金属クラスターは、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 PSII の酸素発生錯体 OEC 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、2つの高原子価 Mn 三核錯体を取り上げ、複数の磁氣的相互作用経路の競合に着眼する。

図 1 に YMn^{IV}₂Mn^{III}O₄ complex (**1**)と [Mn^{IV}₃O₄(bpy)₄(OH₂)₂]⁴⁺ complex (**2**)の分子構造を示した。前者は2個の Mn(IV)イオンと1個の Mn(III)が、後者は3個の Mn(IV)を有する。Mn₍₁₎-Mn₍₂₎・Mn₍₂₎-Mn₍₃₎・Mn₍₃₎-Mn₍₁₎間の架橋酸素(μ-O)を介した相互作用は非対称であり、有効交換積分値 J_{12} , J_{23} , J_{31} に差異が出る。UB3LYP 法(hybrid-DFT)の計算結果は、前者(11重項安定)は、 $J_{12} = -0.5$, $J_{23} = 9.4$, $J_{31} = 23.0$ cm⁻¹であり、グッドイナフ・金森則・超交換相互作用・二重交換相互作用による。後者(4重項安定)は $J_{12} = -52.9$, $J_{23} = -26.1$, $J_{31} = -26.5$ cm⁻¹であり、スピンプラストレーション系からのずれが興味深い。高精度 post-HF, beyond-DFT 法である CAS 法を用いた解析も実行する。

