

ダブルデッカー型フタロシアニンイットリウム錯体の電子状態と Au(111)表面との相互作用に関する理論的研究

Electronic structure and interaction with Au (111) of Double-Decker

Bis(phthalocyaninato) Yttrium(III) Complex: A DFT+U study

産総研電池技術¹, 大阪大基礎工² °多田 幸平¹, 田中 真悟¹, 北河 康隆²

AIST¹, Osaka Univ.², °Kohei Tada¹, Shingo Tanaka¹, Yasutaka Kitagawa²

E-mail: k-tada@aist.go.jp

単分子磁石材料は、その長いスピン緩和時間と大きな磁気異方性から次世代の大容量磁気バッテリーとしての利用が期待されている。実用を考えた場合、単分子磁石材料は適切な基板上に担持、配列されて用いられることになる。この点において、電荷を中和するためのカウンターイオンが不純物として混入するため、単分子磁石材料の電荷は中性であることが望ましい。ダブルデッカー型のフタロシアニンランタノイド錯体は、単分子磁石として機能する代表的な分子の一つである[1]。その中性錯体であるダブルデッカー型フタロシアニンテルビウム錯体 ($[\text{Tb}(\text{Pc})_2]$) と、その類縁体であるダブルデッカー型フタロシアニンイットリウム錯体 ($[\text{Y}(\text{Pc})_2]$) は、Au(111)基盤上に配列させることが可能であり、Au(111)上に担持された状態で近藤ピークが観測された[2]。しかし、基盤との相互作用でそれら錯体の電子状態や磁性が受ける影響に関しては未だ明らかになっていない。本研究では、 $[\text{Y}(\text{Pc})_2]$ 錯体に注目し、その磁性・電子状態に関して密度汎関数理論に基づく理論計算を実施し、検討した。

$[\text{Y}(\text{Pc})_2]$ 錯体は、単分子ではフタロシアニン環上の π 共役軌道にスピンの非局在した $S=1/2$ のラジカル分子となる (Fig. 1(a))。結晶中では、 $[\text{Y}(\text{Pc})_2]$ は同一カラム内の分子と相互作用し、Fig.1(b)に示したような分子間反強磁性相互作用状態を発現すると考えられる。他方、 $[\text{Y}(\text{Pc})_2]$ 錯体は金表面に吸着された場合、金に電子供与して形式価数+1の錯体となる[3]。このとき、Fig. 1(c)に示したスピン密度分布から、上下のフタロシアニン間上のスピンの分子内で反強磁性的に相互作用する非吸着分子と異なる磁性をもつことが明らかとなった。

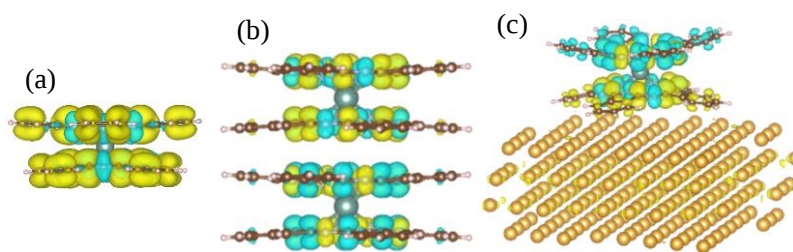


Fig. 1 Spin densities of $[\text{Y}(\text{Pc})_2]$ molecule (a), $[\text{Y}(\text{Pc})_2]$ dimer (b), and $[\text{Y}(\text{Pc})_2]/\text{Au}$ (c). Yellow and blue represents up and down spins.

[1] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 8694.

[2] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y.-F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, Nat. Comm., 2011, 2, 217.

[3] K. Tada and Y. Kitagawa, AMTC letters, 2019, 6, 216.