

## 強相関電子系としての Mn 三核錯体の単分子磁石発現に関する理論解析

(理研<sup>1</sup>・阪大院理<sup>2</sup>・筑波大<sup>3</sup>) ○川上 貴資<sup>1,2</sup>・大塚 瑞生<sup>2</sup>・宮川 晃一<sup>3</sup>・鈴木 雄太<sup>2</sup>・山中 秀介<sup>2</sup>・奥村 光隆<sup>2</sup>・中嶋 隆人<sup>1</sup>・山口 兆<sup>1,2</sup>

Theoretical studies on electronic and spin properties in trinuclear Mn complex of single molecular magnets (<sup>1</sup>*Center for Computational Science, RIKEN*, <sup>2</sup>*Graduate School of Science, Osaka University*, <sup>3</sup>*University of Tsukuba*) ○Takashi Kawakami,<sup>1,2</sup> Mizuki Otsuka,<sup>2</sup> Koichi Miyagawa,<sup>3</sup> Yuta Suzuki,<sup>2</sup> Shusuke Yamanaka,<sup>2</sup> Mitsutaka Okumura,<sup>2</sup> Takahito Nakajima,<sup>1</sup> Kizashi Yamaguchi<sup>1,2</sup>

Oxygen-evolving complex (OEC) of PSII consists of four manganese ions and one calcium ion linked by oxo (or hydroxo) bridges, i.e.  $\text{Ca Mn}_4\text{O}_5$ , and shows complicated interaction change during five oxidation states ( $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ , and  $S_4$ ) in Kok cycle as water-splitting reaction. In series of our studies, such electronic properties have been investigated by high accuracy MO (molecular orbital) methods. Recently, Agapie and his co-workers reported tetranuclear heterometallic  $M\text{Mn}_3\text{O}_4$  cubane species as one of model complex of OEC cluster.<sup>1)</sup> Though Y(III) ion as well as Ca(II) ion in OEC have no magnetic spins, Dy(III) as lanthanoid elements possess  $4f$  electrons and can contribute  $3d$ - $4f$  electron coupling. In Agapie's reports, Dy  $\text{Mn(IV)}_3\text{O}_4$  complex displays single molecule magnet (SMM) properties, while the one electron reduced species (Dy  $\text{Mn(IV)}_2\text{Mn(III)O}_4$ ) does not, despite the presence of a Mn(III) center with higher spin and single-ion anisotropy. In this study, we carried out UB3LYP method and post-HF/beyond-DFT methods to overcome limitation of hybrid-DFT methods.

**Keywords :** *trinuclear Mn complex; single molecular magnets*

天然光合成 PSII の酸素発生錯体 OEC( $\text{Ca Mn}_4\text{O}_5$  クラスタ)は、Kok サイクル( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ )に従って Mn イオンの酸化数(III, IV)が変化し、また誘起される構造変化に伴って相互作用は複雑に変化していく。我々の研究では、この電子状態解析を高精度分子軌道法を駆使して行ってきた。近年 Agapie らは、この歪んだ椅子型構造に関する構造モデルとして、四核ヘテロ金属  $M\text{Mn}_3\text{O}_4$  キュバン錯体( $M = \text{Ca} \rightarrow \text{Y, Dy}$ )を合成し電子物性を実験的に解析した<sup>1)</sup>。OEC の Ca(II)イオンと同じく Y(III)イオンは非磁性であるが、Dy(III)イオンはランタノイド元素であるため  $4f$  電子を含み、Mn の  $3d$  電子との相互作用を研究する上で興味深い。彼らの実験結果によると、Dy  $\text{Mn(IV)}_3\text{O}_4$  は単分子磁石特性を示したが、一電子還元種(Dy  $\text{Mn(IV)}_2\text{Mn(III)O}_4$ )は異方性を有する Mn(III)イオンの存在にもかかわらず単分子磁石特性を示さなかった。そこで本研究では、この実験結果を複数の磁氣的相互作用経路の競合に着眼して、UB3LYP 法と高精度 post-HF, beyond-DFT 法を用いて解析した。

1) Effect of the Mn oxidation state in single-molecular-magnet properties:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  vs  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  in biologically inspired  $\text{DyMn}_3\text{O}_4$  cubanes, P.-H. Lin, E. Y. Tsui, F. Habib, M. Murugesu, T. Agapie, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6095.