

気体吸蔵錯体への酸素吸蔵による磁性発現の機構と  
構造依存性の理論的研究(阪大院理<sup>1</sup>・横浜市大院理<sup>2</sup>・神奈川大理<sup>3</sup>・阪大極限セ<sup>4</sup>)○川上 貴資<sup>1</sup>・高見澤 聡<sup>2</sup>・北河 康隆<sup>1</sup>・竹中 麻朗<sup>1</sup>・奥村 光隆<sup>1</sup>・  
森 和亮<sup>3</sup>・山口 兆<sup>4</sup>

【序】 以前より我々は、気体吸蔵錯体に関して興味を持ち、理論的研究を行ってきた [1]。また、その吸蔵気体として磁性分子を利用することによる、磁性スピンの整列制御の可能性についても提案してきた。このような取扱いは、有機ラジカルスピンの整列制御の新たな可能性を示すものであり、新奇の磁性体・伝導体の提案に寄与できると期待される。本研究では、理論的なアプローチを中心に、分子動力学法・第一原理分子軌道法・スピンシミュレーション等を複合的に用いることで研究を進めている。

本研究では特に、気体吸蔵に際して、一次元的細孔をもつ集積型金属錯体を対象として、これを「ホスト金属錯体」とする。吸蔵する磁性分子としては、酸素分子 ( $S=1$  の安定スピン源) を採用し、そのスピン整列制御の可能性とその原理解明について報告する。これが「ゲスト磁性分子」となる。磁性発現を考える時、これらホスト金属錯体とゲスト磁性分子の両者は共に重要な役割を行っていると考えられる。

実験の報告としては、高見澤・森らの実験によって報告された集積型金属錯体の結晶  $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$  (1) や  $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(2\text{-mpyz})]_n$  (2) の系 [2] 等が興味深い。この実験では、酸素分子を吸蔵した時の単結晶X線構造解析が成功している。特に低温になると、細孔内に吸蔵された酸素分子の運動が押さえられ、その位置と配向も正確に決定され、酸素分子の一次元的配列やクラスター構造が判明している。気体吸蔵能も温度変化や圧力変化の関数として測定されており、可逆的なゲスト分子の出入りが確認されている。これに関して、以前より我々は理論計算を行い、酸素分子の吸蔵量や吸蔵位置・配向などに関して報告してきた。また、北川 (京大院工) からも SPring8 設備と MEM 法を駆使した結晶 CPL-1 (3) に対する粉末X線結晶解析がやはり成功しており、こちらも非常に興味深い [3]。本研究では、これらに関して、より発展させた計算を実行した。

構造解析に加えて、両者は磁気測定に関しても、興味深い報告がされている。それぞれの実験結果では、酸素吸蔵の有無により磁化率測定の温度依存性グラフに差異が存在する。結晶2に関する磁化測定値は、その論文中に発表されている。特に温度領域 54 ~ 104K では、外部磁場に対して発現磁化が非線形応答をしており、非常に興味深い。同様に結晶3でも、吸蔵する酸素分子の有無で変化することを指摘されている。原因はホスト構造ではなく、ゲスト分子である酸素分子に起因すると考えられる。本研究では、この事実を理論的なアプローチを用いて解明した。

【構造】 上記の結晶 1,2 は、高見澤らの実験によって報告されている一連の気体吸蔵金属錯体のうち、特に Rh とモノカルボン酸 (bza) と pyz, 2-mpyz が集積化して成っているものである。結晶1に関しては、室温 (298K) での空構造 (Monoclinic) が気体を吸蔵することで包接構造 (Triclinic) へと変化する。また、結晶2に関しては、酸素分子を吸蔵したままの状態でも、その温度変化により結晶系が転移し、10K と 190K では Monoclinic であり、その中間の 90K では Triclinic である。本研究ではこれらの構造を使用した。結晶3は、Cu とジカルボン酸誘導体と pyz が、結晶 1,2 とは異なる配位形態により集積化しており、細孔の形状も異なる。

【理論計算】 代表して結晶1に関して記述する。酸素分子の吸蔵シミュレーションを実行するにあたって、ホスト構造のユニットに対する量子化学計算で、電荷密度等の算出を行い、力場に反映させた。その結果は、吸蔵分子の重心分布は実験をよく再現した (図1)。つまり、細孔内での吸蔵された酸素分子の「位置」に関して理論的に説明できた。ただ、このシミュレーションのステップ自体は非量子化学的であるので、改善するために新たな手法として、空間内でのポテンシャル構造の量子化学的な探査法を

開発して適用した。図2は後述する図3での探査点を示している。

また、磁性にも興味があるので、同ユニットに対してスピン密度の算出も行った。その結果、やはり  $Rh^{2+}$  は磁性 d 電子を持つものの、Rh 原子の 2 核で非常に強いシングレット状態 (つまり閉殻構造) が安定になり、スピン源とはなり得ないことが判明した。これは、磁性がホスト部ではなく吸蔵酸素から生じることを示している。吸蔵された酸素分子は、相互に連なることで磁気構造を形成する可能性がある。例えばこの結晶では、結晶系にも関係して酸素分子の 1 次元的な 3 量体クラスターまたは無限鎖の構造を形成する。これらを量子化学計算により磁氣的相互作用パラメータ、つまり有効交換積分値 (J) として算出した。しかしながら、その値は高々  $\pm$  数  $cm^{-1}$  程度であり、実験による磁気測定の結果を十分に説明できない。そこで、仮説として、「ホスト構造の細孔に制御された状態で配列している酸素分子が、温度変化によりその配向を変えることで酸素間の磁氣的相互作用が変わり、間接的に高い温度領域での磁気応答を変化させている」と考えた。

つまり、吸蔵された酸素分子の「配向」にも着目する。そのために、酸素分子が存在できる空間領域内での、酸素分子の最安定配向を計算した。この結果、ホスト金属錯体のモノカルボン酸のフェニル基が、重要な役割を果たしていることが判明した。そこで、ある酸素分子 A の周り構造を、4 個のベンゼンに簡略化して切り出したものを考えた (図3)。酸素分子の配置は固定し、配向に関する依存性を解析するために、酸素分子 A を回転させて、全エネルギーを算出した。その結果、ある特定の面上 (plane 2) での回転では、初期構造が深いエネルギーの谷と成っており最安定構造であり自明であった。しかし、別の面上 (plane 1) の上では、エネルギーの山 (= 不安定構造) と成っていた。これに加えて、隣りに吸蔵するであろう酸素分子 B 等を追加し、同様な計算を実行すると、今度は安定構造となった。回転角に対するこのエネルギーの変化量は温度スケール程度であった (図4)。またその時の有効交換積分値も大きく変化した。これらは結果は、仮定を支持している。詳細は当日講演する。

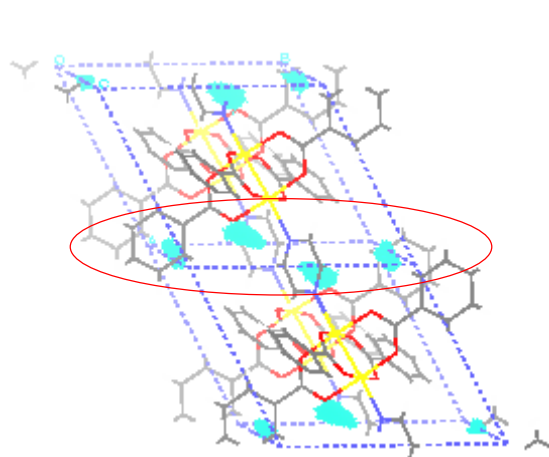


図 1

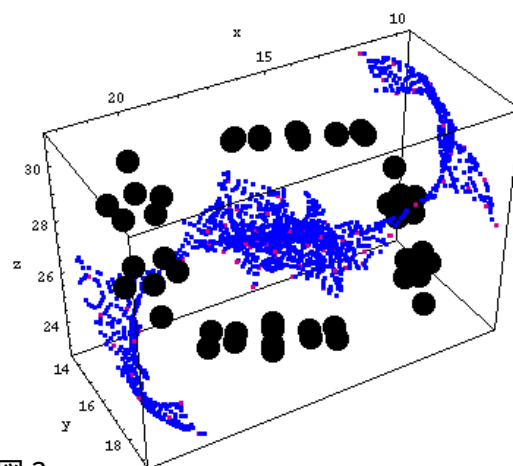


図 2

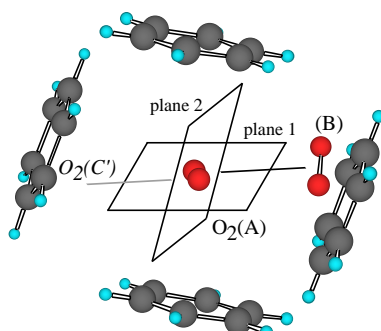


図 3

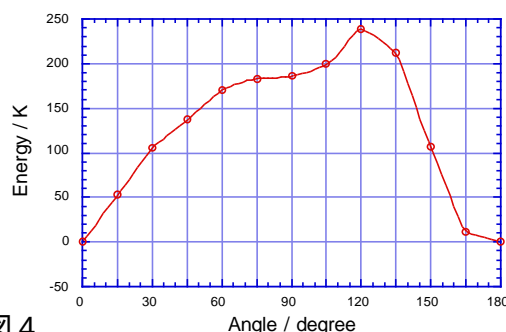


図 4

- [1] T. Kawakami, M. Takenaka, Y. Nishimura, Y. Kitagawa, M. Okumura, Y. Yamaguchi, S. Takamizawa, W. Mori, *Polyhedron*, 26 (2007) 2367-2374; 川上貴資, 高見澤聡, 森和亮, 山口兆, *固体物理*, 41 (2006) 85. 及びその引用論文  
 [2] S. Takamizawa, E. Nakata and T. Akatsuka, *Angew. Chem.*, 45 (2006) 2216. 及びその引用論文  
 [3] R. Kitaura, S. Kitagawa, et al., *Science* 298 (2002) 2358; 北川進, *化学と工業*, 50 (2006) 20; 松田亮太郎, 北川進, *化学*, 61 (2) (2006) 33; S. Kitagawa, *Nature*, 441 (2006) 584.