

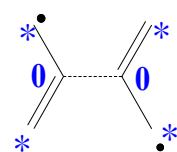
4A03

有機強磁性体の設計指針の提案と高精度 Ab initio 計算による検証

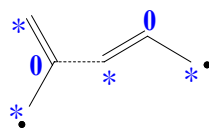
(九大院・総理工)○鬼塚翔平, 折本裕一, 青木百合子

[序] 近年、純有機磁石の実用化に向けて実験および理論計算の両方から有機分子における強磁性メカニズムの解明や高温での強磁性発現のための分子設計が盛んに行われている。実際 A. Rajca らにより数千を超えるスピン量子数を発現する超高スピンポリマーも合成されている[1]。このような強磁性分子の設計には経験的に得られたルールが主に用いられているが、スピン整列機構自体が未だ明確になっておらず、完成された一般則は確立していない。我々は分子軌道法という立場からスピン整列のための一般則の確立を目指しており、以前、交互炭化水素系についてヒュッケル法を用いた理論的なルールを提唱し、縮退した NBMO (非結合性軌道) 間の mixing に基づいて多重項安定性を簡便に予測するための L_{ij} 値を開発した[2]。今回それらのルールをヘテロ原子を含むより一般的なものに拡張し、高精度 Ab initio 計算によりその妥当性を検証した。

[理論] ① **0-*** 結合ルール・・・我々が提唱する一般則[2]では、NBMO を一つ有するラジカル分子を1ユニットとして、ユニット間の結合様式にルールを設けて多重項安定性を持つ分子を設計する。NBMO において軌道係数がある原子を星組原子 (*), 係数の無い原子を非星組原子 (0) とするとき、NBMO が縮退するラジカル分子の結合のさせ方は、0-0 で結合させる場合と 0-* で結合させる場合の2つがある。(我々はこれをヒュッケル法の枠内で証明した)。しかし、0-0 結合では係数のない部分同士の結合であるため、2つの NBMO が各ユニット内に閉じ込められる“Disjoint 型”である一方、0-* 結合では π ネットワークを介して NBMO が * \Rightarrow 0 方向へにじみ出ることが可能な“Non-disjoint 型”である。そのうち多重項基底状態が期待できるのは、NBMO の mixing に起因するスピン整列に働く交換相互作用が期待できる 0-* 結合の Non-disjoint 型の 0-* 結合である (これを 0-* 結合ルールと呼ぶ)。



0-0 bonding model



0-* bonding model

② **多重項安定性の予測法 (L_{ij} 値)**・・・我々は NBMO の mixing を簡便に評価するために L_{ij} 値を

次のように定義した[2][3]。
$$L_{ij} = \sum_r (C_{ir} C_{jr})^2$$

L_{ij} 値はスピン整列機構に働く交換相互作用 K_{ij} (交換積分: i, j は NBMO の番号) に対応したものであり、MO 係数だけから評価できるためヒュッケル法でも簡単に見積もることができ、多重項安定性の簡便な予測が可能である。

$$K_{ij} = \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u C_{ir} C_{js} C_{it} C_{ju} (rs|tu) \quad L_{ij} \propto K_{ij}$$

また実際には、縮重している NBMO 間のユニタリー変換の自由度より $\partial L_{ij} / \partial \theta = 0$ を満たす θ で変換することにより得られた新たな MO 係数から定義した L_{ij}^{\min} を用いて NBMO 間の最小の mixing を求める。この値が 0 でなければ、基底状態において高スピンが安定ということが予想される。

【結果・考察】

Allyl radical および Benzyl radical からなる交互炭化水素系 (Fig. 1) の多重項安定性 ($\Delta E(\text{LS-HS}) = E(\text{Low spin}) - E(\text{High spin})$) を CASSCF 法において求め、得られた ΔE をヒュッケル法によって求めた L_{ij} 値に対して示す (Fig. 2, Table 1)。多重項安定性 ΔE と L_{ij} 値が比例関係にあることがわかり、また非経験的な ROHF 法により求めた L_{ij} 値においても同様な関係を確認した。Table 1 より 0-0 結合による Disjoint 型では $\Delta E < 0$ で、Non-disjoint 型では $\Delta E > 0$ を与えている。これらの結果はヘテロ原子を含む系においても同様であることも確認している。従って CASSCF 法のような高精度な大規模計算を行うことなしに、多重項安定性を定性的にはあるが、簡便に見積もることが本研究により可能になったと期待できる。今後はこれらの指針を高分子系へと拡張し、また有効交換積分値を求めることでキュリー点の推定を行いたいと考えている。

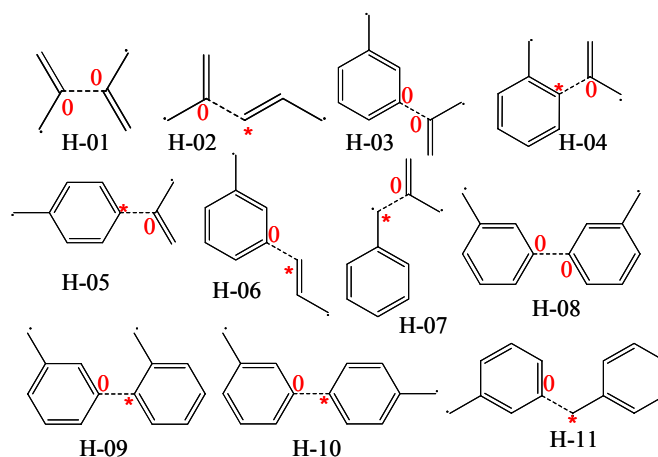


Fig.1. 0-0 and 0-* bonding molecules calculated by CASSCF/6-311G(d,p) method

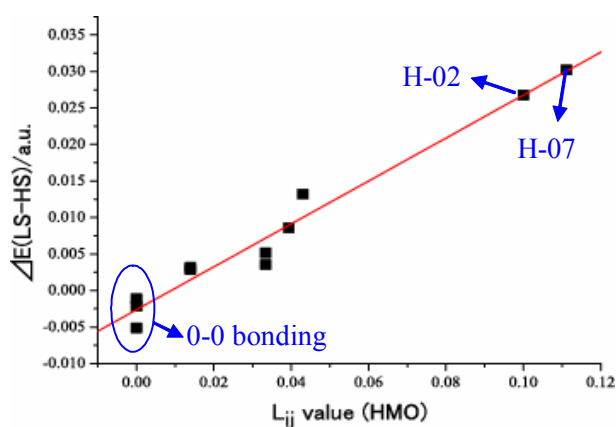


Fig.2. Plots of $\Delta E(\text{LS-HS})/\text{a.u.}$ by CASSCF/6-311G(d,p) for alternant hydrocarbon system versus L_{ij} obtained by Huckel method.

Table 1. Total energies of low- and high-spin states and their differences, and L_{ij} values of molecules in Fig. 1

	H-01	H-02	H-03	H-04	H-05	H-06
E(LS)/a.u.	-231.86001	-231.84308	-384.59914	-384.57617	-384.59521	-384.60487
E(HS)/a.u.	-231.85488	-231.86984	-384.59700	-384.57974	-384.60037	-384.61347
E(LS-HS)/a.u.	-0.00513	0.02676	-0.00214	0.00357	0.00517	0.00859
L_{ij} (HMO)	0.00000	0.10000	0.00000	0.03333	0.03333	0.03939
	H-07	H-08	H-09	H-10	H-11	
E(LS)/a.u.	-384.57900	-537.34031	-537.31757	-537.33883	-537.33473	
E(HS)/a.u.	-384.60922	-537.33918	-537.32042	-537.34202	-537.34791	
E(LS-HS)/a.u.	0.03022	-0.00113	0.00284	0.00319	0.01319	
L_{ij} (HMO)	0.11111	0.00000	0.01395	0.01395	0.04302	

参考文献

- [1] A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, Science, 294, 1503(2001)
- [2] Y. Aoki, A. Imamura, Int. J. Quantum Chem., 74,491(1991)
- [3] Y. Orimoto, Y. Aoki, J. Chem. Theory Comput, 2,786(2006), Y. Orimoto *et al*, J. Phys. Chem. A 110, 5803(2006)