

$M_n(C_6H_6)_{n+1}$ (M=Sc, Ti, V) のスピン状態と
その磁気モーメントの緩和現象に関する理論的研究
(慶大院理工) 後藤綾美、藪下聡

【序】

最近、宮島らによって、図1に示されるような一次元有機金属サンドイッチクラスター、 $M_n(C_6H_6)_{n+1}$ (M=Sc, Ti, V)の磁気モーメントが、Stern-Gerlach型ビーム実験により測定され、その磁気モーメントが部分的に緩和されていることが分かった^[1]。この原因は、スピン軌道相互作用、スピン回転相互作用など分子軸依存性を示す内部磁場とスピンによる磁気モーメントとの相互作用にあると考えられており、またクラスター中の金属の違いによって緩和の様子が異なるなど興味深い。これら3d中性金属クラスターのスピン状態はAufbau原理/Hund則のバランスで決定され、それぞれのクラスターの物性を知ることは材料開発の可能性を考える上でも有用である。本研究では、これら金属クラスターのスピン状態を理論化学の立場から検討し、その物性の知見を得ること、さらに磁気モーメントの緩和現象について理論的な解析を行うことを目的としている。

【スピン状態】

$M_n(C_6H_6)_{n+1}$ (M=Sc, Ti, V)の電子状態計算を行った。ここでは、主にn=2の場合のそれぞれのクラスターの電子状態を比較、考察する。計算は主にGAUSSIANを用い、DFT(B3LYP/6-311G**)によって行った。図2はn=2の場合の d_u 、 d_g 軌道である。

● $Sc_2(C_6H_6)_3$ クラスタ

基底状態として三重項が考えられ、図3はその電子配置である。

● $Ti_n(C_6H_6)_{n+1}$ (n=1~4) クラスタ

基底状態として一重項と五重項が考えられる^[2]。表1はそのエネルギー差($\Delta^{15}E=^1E-^5E$)で、n=1では一重項が、n=2~4では五重項が安定となった。図4はn=2の一重項と五重項の電子配置を示す。結合性軌道に入ることによって安定化しようとする(Aufbauの原理)傾向よりも、Hund則を満足して五重項状態がより安定となることがわかった。

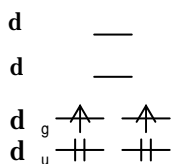
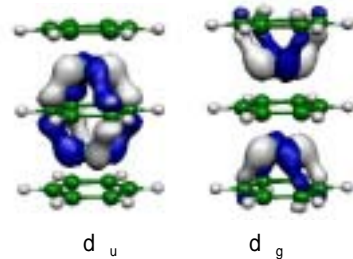
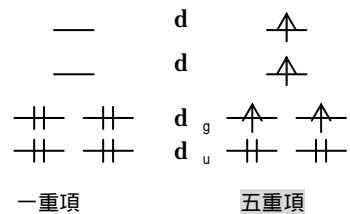
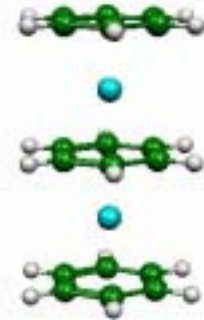
図3 $Sc_2(C_6H_6)_3$ の電子配置

表1 $\Delta^{15}E$ (cm⁻¹)

	$Ti(C_6H_6)_2$	$Ti_2(C_6H_6)_3$	$Ti_3(C_6H_6)_4$	$Ti_4(C_6H_6)_5$
	-13070	5198	7624	20845

図2 $M_2(C_6H_6)_3$ の d_u 、 d_g 軌道図4 $Ti_2(C_6H_6)_3$ の電子配置● $V_2(C_6H_6)_3$ クラスタ

基底状態として一重項と三重項が考えられるが、計算方法依存性は非常に高い^[3]。 $\Delta^{13}E=^1E-^3E$ をDFT計算すると、75.06cm⁻¹と三重項が少しだけ安定であることがわかった。図5はそれぞれの電子配置である。一重項は閉殻状態ではなく2つのVのd軌道に電子が一つずつ入るジラジカル状態をと

図1 サンドイッチクラスター
 $(M_2(C_6H_6)_3)$

ることがわかった。三重項はスピン分極で安定化するが、その機構の詳細は当日発表する。また、各状態の最適化構造での垂直エネルギーを DFT(B3LYP/6-311G**)と MRMP/6-311G**(GAMESS)によって計算した結果を図 6 に示す。Sg は一重項の最適化構造、Tg は三重項の最適化構造を意味する。DFT、MRMP の各 Sg、Tg は、前者は DFT、後者は MCSCF(10/10)計算による最適化構造である。どちらの計算でも常に三重項が数十 cm^{-1} 程安定であることがわかった。

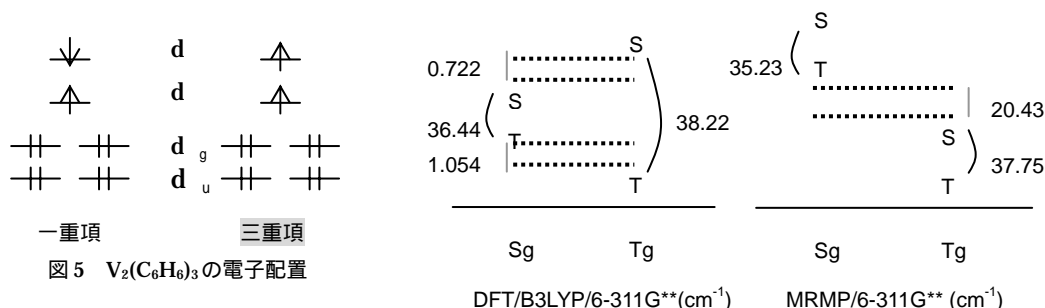


図 6 垂直エネルギー

【磁気モーメントの緩和】^[1]

宮島らの Stern-Gerlach 実験によると、 $M_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$ ($M=\text{Sc}, \text{V}$)の磁気モーメントの測定結果は、 Sc_2Bz_3 では約 $0.5\mu_B$ 、 V_2Bz_3 では約 $1.2\mu_B$ であった。理論上、磁気モーメントは $\mu_z = gM_s\mu_B$ (ここでは $g = 2$ とする)の値をとるはずであるが、それよりも小さく、ビームの実験で、磁気モーメントは実効的に緩和されていることがわかった。また、Sc と V を比較すると、磁気モーメントの緩和の程度は Sc の方が大きいことがわかる。

電子スピンは外磁場の元では、それを量子化軸として量子化されるが、分子内にはスピン軌道相互作用やスピン回転相互作用に元づく内部磁場も発生しているためにスピン緩和が起こり、これが磁気モーメントの緩和を引き起こすと考えられる。Sc の場合、不対電子は d_g 軌道に入るためにスピン軌道相互作用の効果が大きく、V の場合は d 軌道に入るのその効果は小さい。このように、スピン緩和の度合いはスピン状態に依存することが予想される。

【緩和の度合いの計算】^{[4][5][6]}

不均一磁場中の分子の運動を考えるため、Born-Oppenheimer 近似の全ハミルトニアンを

$$H = H_{trans} + H_{vib} + H_{rot} + H_{el} + H_{spin} (= H_{ss} + H_{sr} + H_{so}) + H_{ms} \quad (1)$$

とする。ここで左から順に、並進、振動、回転、電子(スピン非依存)電子スピン(スピンスピン相互作用 + スピン回転相互作用 + スピン軌道相互作用ハミルトニアン)、スピン磁気モーメントと外部磁場との相互作用ハミルトニアンとし、外部磁場の方向に関するポテンシャルエネルギーを求めることを考える。この場合、重要になると考えられるのが外部磁場の情報と電子スピンの振る舞いについての情報を含む H_{ms} である。 H_{ms} は \mathbf{B} を外部磁場 (z 方向)として、

$$H_{ms} = -g\beta S_z \cdot B_z \quad (2)$$

であり、その強度は z に依存する。電子スピンの振る舞いを決める S_z は H_{spin} で表される各相互作用の影響を受けるため、これらを見積もり S_z の動力学を考える。

【文献】[1] K.Miyajima, S.Yabushita, M.B.Knickelbein, and A.Nakajima, *J.Am.Chem.Soc.*, 2007, **129**, 8473; [2]J.Kua, *J.Phys.Chem.A*, 2006, **110**, 11988 ;[3]T.Yasuike, *J.Phys.ChemA*, 1999, **103**, 4533;[4] M.Tinkham, and M.W.P.Strandberg, *Phys.Rev.* 1954, **97**, 937; [5] M.Tinkham, and M.W.P.Strandberg, *Phys.Rev.* 1954, **97**, 951; [6] H.Lefebvre-Brion, Robert W. Field, *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, (ACADEMIC PRESS, 1986)