

## 4P116 気体吸蔵錯体中のホスト-ゲスト分子間の相互作用の空間探査

(阪大院理<sup>1</sup>・横市大院国<sup>2</sup>・神奈川大理<sup>3</sup>・阪大基工<sup>4</sup>)

○川上 貴資<sup>1</sup>・高見澤 聡<sup>2</sup>・片岡 祐介<sup>1</sup>・北河 康隆<sup>1</sup>・森 和亮<sup>3</sup>・山口 兆<sup>4</sup>・奥村 光隆<sup>1</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。つまり、ホスト構造(集積型金属錯体)のナノスケールの細孔にゲスト分子(特に磁性種の分子)が吸蔵し、そのスピンの整列することで発現する特異な磁性に関してである。この特徴を有した系としては、高見澤(横市大理)や北川(京大院工)らの集積型金属錯体が報告されている。また、酸素分子は、 $S=1$ の安定スピン源となり、非常に有用である。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。

以上に関して我々は以前の研究で、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実行することで、理論的な解析に成功してきた。その結果、気体吸蔵量の、圧力・温度依存性に関して実験値を良く再現した。また、磁気的挙動の発現に関して、実験で報告されている構造をもとに分子間の磁気的相互作用を算出した。

そこで、次の我々の研究の進展として、理論先行的に物質の構造設計や磁性の発現機構の設計を実行したい。そこで、最初のステップとして、ホスト-ゲスト分子間の相互作用を第一原理計算にてデザインし、ホスト空間内でのゲスト分子の位置・配向を解析するための、「空間探査法」を開発する。これを更に押し進め「拘束される空間での分子の結晶成長」を計算にて解析できるようにする。最終的には、(自由空間での)結晶成長のシミュレーションに挑戦したい。

**【計算】** 本研究では、出発点として高見澤・森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が集積化して成っている結晶  $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$  (1)を採用した[2]。この結晶に関しては、単結晶X線構造解析が実行されている。その結果から、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)へと変化することが判明している。また、酸素分子を吸蔵させた時の、各分子が格納される空間が詳細に調べられている。これらは、フェニル(ph)基やピラジン(pyz)やカルボキシル(COO)基等で囲まれた空間A,Bである(図1)。これらは一次元的に連なることで細孔を形成

して、酸素分子が整列する「拘束される空間」を提供する。本研究では、この空間に着眼して、ホスト-ゲスト分子間の相互作用の空間探査を実行する。

そこで、第一原理分子軌道法にてエネルギー安定点や相互作用の変位点を求め、詳細に解析した。例えば、最も簡単には、4個のph基で形成される空間であるが、これは図2のようであり、ここにゲスト分子を配置してみる。手始めに単原子分子をゲスト分子とすると、vdW半径を拘束条件として自由度を減らして探索点を絞り、各点に関して一点計算を実行すると、単原子分子が存在するためのエネルギー的な安定性を議論することが出来た。この結果は、単原子分子での結果であり、高見澤らの実験で単原子分子を吸蔵する時に当てはめることができる点では、成果がある。

しかしながら、我々の興味があるのは、磁性分子の整列であり、少なくとも酸素分子(基底三重項)であるので、ゲスト分子を真面目に考慮しなくてはならない。この酸素分子ですら2原子分子であり、その自由度が増える。そこで、前者に結合軸の傾き角度などの最低限の自由度のみを加え、同様に探索点を列挙した。各点に関して一点計算をしてエネルギー安定性を計算し、ゲスト分子の配置・配向の情報を得ることを行った。これは、同じく高見澤らの酸素分子を吸蔵させた実験と比較できる。これらの計算を行うにあたり、分散力の計算には特段の手法が必要であるので、その議論も行う。また、数値的にエネルギー微分を行い、一般の構造最適化手法に似た、ホスト-ゲスト分子間での安定構造の探索法も提案した。これらの結果等の詳細は当日講演する。

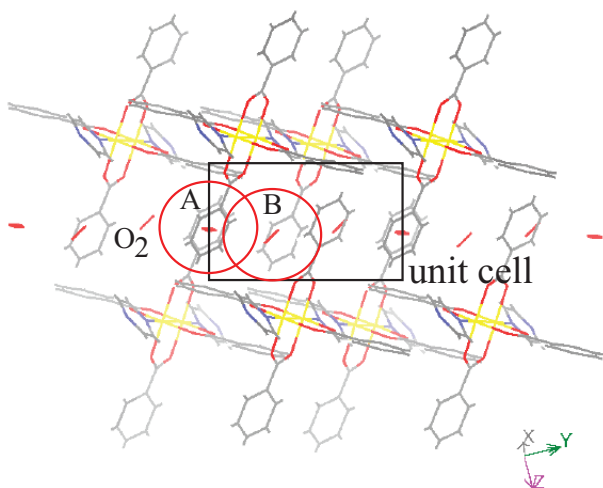


図1 結晶1での空間AとB

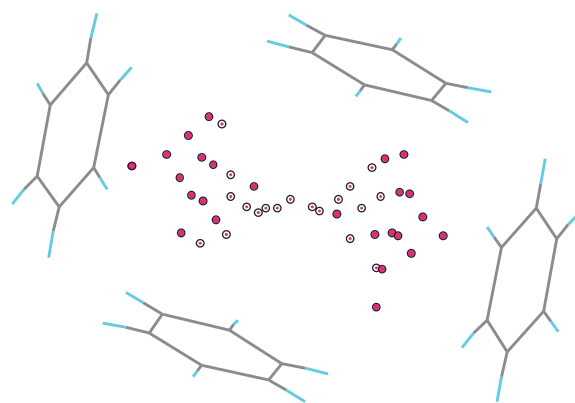


図2 空間Aでの探索点

- [1] T. Kawakami, et al., *Polyhedron*, 26 (2007) 2367-2374; 川上貴資ら, *固体物理*, 41 (2006) 85. 及びその引用論文  
[2] S. Takamizawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 2216. 等