

(阪大院理)

○川上 貴資・木下 啓二・伊藤 章・北河 康隆・山中 秀介・山口 兆・奥村 光隆

【序】 単分子で巨大なスピンを持つ単分子磁石が注目を集めている。現在までの所、単分子磁石は主に複核金属錯体であることが多く、分子内磁気異方性により分子内でスピンの揃った方が安定となる。単分子磁石は分子メモリや量子ドットとしての応用性が期待されており、より良い単分子磁石の探索やその性質の探求が続けられている。これら単分子磁石は、電子のスピン自由度が興味深い電子物性を創造する「分子磁性」の一翼をしめるまでになっている。この分子磁性の研究分野では、先の有機強磁性体や有機超伝導体などでは分子軌道法による解析が、我々のグループをはじめ積極的に進められてきており、例えば、相互作用パラメータ (J, t, U 等) は分子軌道法で非常に精度良く算出可能となっており、物性解析に多大な貢献をしている。一方、単分子磁石では相互作用パラメータとして D, E 値などが重要となってくるが、その分子軌道法による計算は、各グループにより発展途上である。そこで、本研究ではこれら単分子磁石の性質を調べる時に必須となる、量子化学計算を用いての分子の磁気異方性を計算することを行った。次に述べるようにこのパラメータの発現には複数のメカニズムがあるので、簡単な有機分子と金属錯体を取り扱った。

【理論】 磁気異方性を表すハミルトニアンは $H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$ である。磁気異方性はスピン - スピン (SS) 相互作用とスピン - 軌道 (SO) 相互作用に起因する。このうちSS相互作用は有機分子での場合に重要となってくる。一方、金属を持つ分子においては、SO相互作用が支配的である。本研究では、これら両者を算出することにする。前者はスピン双極子間の相互作用を記述するハミルトニアンが重要である。後者のSO相互作用は一次の相対論的效果であり、磁気異方性はSO相互作用の二次摂動により表現される。そこで、密度汎関数法 (DFT) によって得られる波動関数を用いて二次摂動項を計算すると、その量子化軸依存性から零磁場分裂定数 (ZFS) と主軸が算出できる。

【計算】 我々の研究室では、既にSSとSO相互作用から発現する磁気異方性パラメータD,Eに関して、それらを計算するプログラムを開発済みである。前者は庄司らによるものであり、前段階の分子軌道計算の計算結果を用いて精度良く算出できる [1]。一方、後者に関しては、武田らが開発しており、上記の理論に従ってD値の計算ルーチンを実装している (プログラム名「Q」)。これはPederson-Khannaの理論に立脚している[2]。また、参照として利用できるプログラムとしては他にF. Neeseらによるプログラム「ORCA」が存在する。これは、Neese (Coupled-perturbed method) 理論に立脚している。これも採用した。

以上のプログラムにより零磁場分裂定数 (ZFS) の計算を実施した。第一段階として、比較的計算コストが小さい有機分子 (TMAO分子) において検証を行った。SS相互作用が主要項である。次の段階として、金属錯体 (特に単分子磁石 (SMM)) の系に適用した。SO相互作用が主要項となってくる。その例として、 $S = 5/2$ の単分子磁石 $[\text{MnCu}(\text{Br-sap})_2\text{Cl}(\text{MeOH})]$ や、プロッキング温度が7Kのマンガンポルフィリン錯体 ($[\text{MnTBrPP}]^+ [\text{TCNE}]^-$) のD値を計算した。結果の詳細は当日講演する。

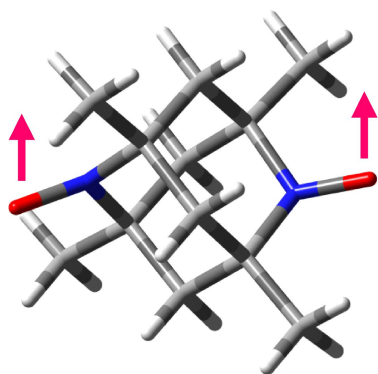


図1 TMAO分子

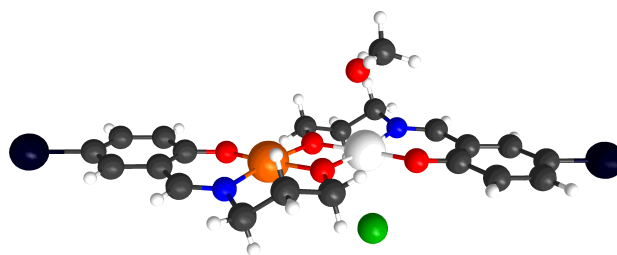


図2 $[\text{MnCu}(\text{Br-sap})_2\text{Cl}(\text{MeOH})]$

[1] M. Shoji, 博士論文 およびその引用論文

[2] R. Takeda, 博士論文

R. Takeda, M. Shoji, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Polyhedron, 24 (2005) 2238.

R. Takeda, K. Koizumi, M. Shoji, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Polyhedron, 26 (2007) 2309.

R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Int. J. Quant. Chem., 102 (2005) 80.

R. Takeda, S. Yamanaka, M. Shoji, K. Yamaguchi, Int. J. Quant. Chem., 107 (2007) 1328.