

有機ラジカルを配位子とする Co(II)錯体の磁性に関する理論的研究

(京都大学) 野口純樹, 佐藤啓文, 中尾嘉秀

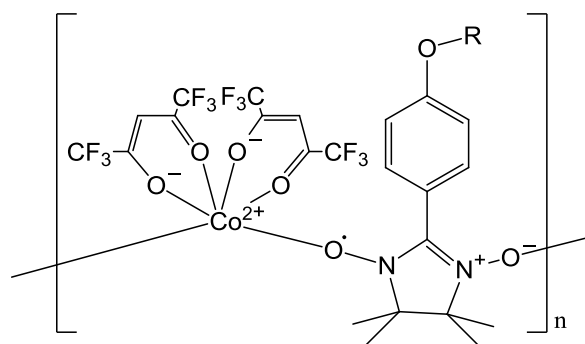
Theoretical Study on Magnetism of Co(II) Complex with Organic-Radical Ligands

(Kyoto Univ.) Junki Noguchi, Hirofumi Sato, Yoshihide Nakao

【序】

単一次元鎖磁石(Single Chain Magnet, SCM)は新たなナノサイズ磁石として近年合成が行われ、量子コンピュータなどへの応用が注目されている材料である。中でも、Scheme 1 に示すような有機ラジカル配位子を架橋部に有する $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot \text{RNN}]$ (NN = nitronyl nitroxide) は、

$\text{Co}(S = 3/2)$ と架橋配位子 $\text{NN}(S = 1/2)$ 間にスピン相互作用が働くことによって、大きなスピン多重度を持つことが知られている。特に $\text{R} = \text{Bu}$ とした一次元鎖は 2 回らせん軸を持ち、80 K 以下で大きな磁化率上昇が見られる。保磁力は 6 K で 53 kOe と非常に大きいことが明らかにされている^[1]。本研究ではこの一次元鎖の持つ磁性、及びラジカル架橋配位子が及ぼす影響を理論計算から明らかにすることを目的とする。

Scheme 1. $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot \text{RNN}]$ の構造

【計算方法】

基底関数は Co に SDD の ECP と基底関数を、その他の原子に cc-pVDZ を用いた。計算方法は B3LYP 法を用い、Gaussian 09 で計算を行った。 $[\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot \text{RNN}]_n$ の一部分を切り出したモデル **1** ($n = 1, \text{R} = \text{Bu}$)、**1'** ($n = 1, \text{R} = \text{H}$)、**2'** ($n = 2, \text{R} = \text{H}$) に対して、それぞれ初期構造として X 線構造を用いて H 原子のみを構造最適化した。一次元鎖の Co 側の末端には水分子をキャップし、その H 原子も同様に最適化した。この時のスピン状態は、Broken-Symmetry 法を用いて実験の結果から最安定であることが予測されている電子状態 ($S_{\text{Co}} = 3/2, S_{\text{NN}} = -1/2$) とした。得られた構造で様々なスピン状態での一点計算を行って、2 つの局所スピン間のスピン結合定数 J をハイゼンベルグハミルトニアン $H = -2\sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ で評価した。

【結果と考察】

Bu 基を H 基に置き換えた **1'** モデルを使った計算の妥当性を調べるために **1** と **1'** の一点計算の結果を比較した (Table 1)。U と D はそれぞれアップスピンとダウンスピンを表しており、Co と NN 配位子の局所スピンの順に記載している。

Table 1. 1, **1'** の各スピン状態の $\Delta E, \langle S^2 \rangle$

	スピン状態	ΔE (cm^{-1})	$\langle S^2 \rangle$
1	UD	0	3.00
	UU	717	6.04
1'	UD	0	3.00
	UU	721	6.04

低スピン状態と高スピン状態のエネルギー差から金属 - 架橋配位子間のスピン結合定数 $J_{\text{Co-NN}}$ を見積もったところ、**1** では -236 cm^{-1} となり、強い反強磁性相互作用が働いていることが分かった。また、**1'** の計算結果は **1** とよく一致しており、 $J_{\text{Co-NN}}$ の値も -237 cm^{-1} となり近い値が得られたことから、Bu 基は分子のスピン状態にほとんど影響をあたえず、これ以降は、計算コスト削減のために H 基に置き換えた。

Fig. 1 には **1'** の DFT 計算で得られた一電子占有の自然軌道のうち、金属と NN 配位子間の相互作用がある軌道を示した。Co イオンは NN 配位子の π 共役面からずれており、Co-O-N の角度は 125 度であるため、2 つの軌道は 1 電子占有される Co の $3d_{22}$ 軌道と NN 配位子の π 軌道から生じる結合性と反結合性軌道になっている。それぞれの占有数は 1.21, 0.79 で、Co と NN 配位子は弱い共有結合性を持っており、2 つの局所スピンが反平行になると考えられる。NN 配位子の持つラジカル電子は π 共役面全体に分布しており、両端の Co の持つ局所スピンと強く相互作用する。

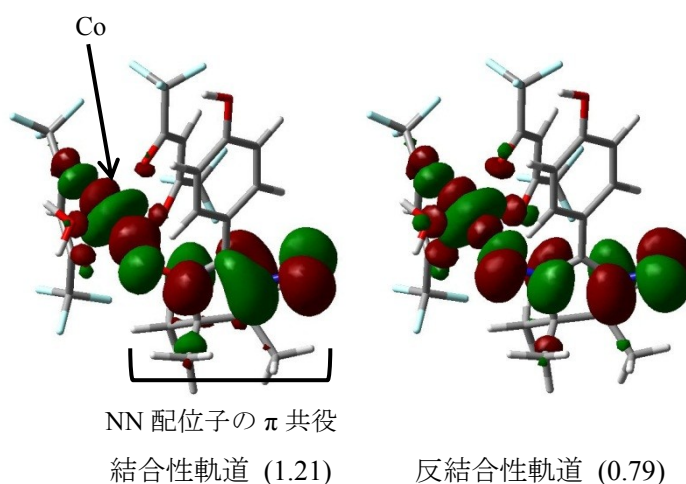


Fig. 1. **1'** の金属と配位子が相互作用した自然軌道

※()内は占有数

2' についての計算結果を Table 2 に示す。スピン状態は結合順に Co, NN, Co, NN の局所スピンのアップダウンを表しており、それぞれのスピン状態のエネルギー差から見積もられる $J_{\text{Co-NN}}$ は -266 cm^{-1} であった。この値は **1'** の計算から得られた $J_{\text{Co-NN}}$ と同じ傾向を示しているが、単量体での計算よりも 29 cm^{-1} 程度小さくなった。2 つ隣の局所スピン同士、つまり Co-Co 間、NN-NN 間のスピン結合定数も計算したところ、 $J_{\text{Co-Co}} = -37 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{NN-NN}} = +37 \text{ cm}^{-1}$ となった。これらは $J_{\text{Co-NN}}$ の値に較べて十分小さく、Co と NN 間にある弱い共有結合による反強磁性相互作用のみが一次元鎖の磁性を支配していると思われる。

単量体ごとの磁気異方性がバルク全体のもつ異方性に及ぼす影響は大きいことが予想されるため、バルクが示す磁性の起源を明らかにする上で、単量体の示す異方性が重要と考えられる。より高精度の CASCI 計算による考察については当日報告する。

【文献】

[1] N. Ishii, Y. Okamura, S. Chiba, T. Nogami, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 24.

Table 2. **2'** の各スピン状態の ΔE , $\langle S^2 \rangle$

スピン状態	$\Delta E (\text{cm}^{-1})$	$\langle S^2 \rangle$
UDUD	0	7.91
UDDU	505	3.97
UUUD	1635	12.94
UUUU	2397	20.08