

単分子磁石の零磁場分裂定数 D の分子軌道法による算出

(阪大院理)○川上 貴資・木下 啓二・伊藤 章・吉村 翔平・北河 康隆・山中 秀介・
山口 兆・奥村 光隆

Theoretical calculations of zero-field splitting parameter D for single molecular magnets
(Osaka Univ.) ○ Takashi Kawakami, Keiji Kinoshita, Akira Ito, Shohei Yoshimura,
Yasutaka Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Kizashi Yamaguchi, Mitsutaka Okumura

【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。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。これらは、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。

また、井上(広大理)らのキラル分子磁石は、配位能を持つキラルな安定有機ラジカルと遷移金属の自己集合組織化により合成され、そのキラリティのため非常に興味深い物性を示す。

これら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、相互作用パラメータとしての 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やキラル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。また、発現するためのメカニズムの解析も行った。

【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。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効果であり、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】 特にキラル分子磁石として $(\mathbf{1} \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2)_n$ の一次元鎖を取り上げて計算を行うことにした[1](図1)。ここで $\mathbf{1}$ =bis-monodentate bisaminoxyl radical、hfac=hexafluoroacetylacetonate である。この系ではスピンネットワークがあるため、繰り返し単位を基本として取り扱う(図2)。

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[2]。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[3]。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。結果の詳細は当日講演する。

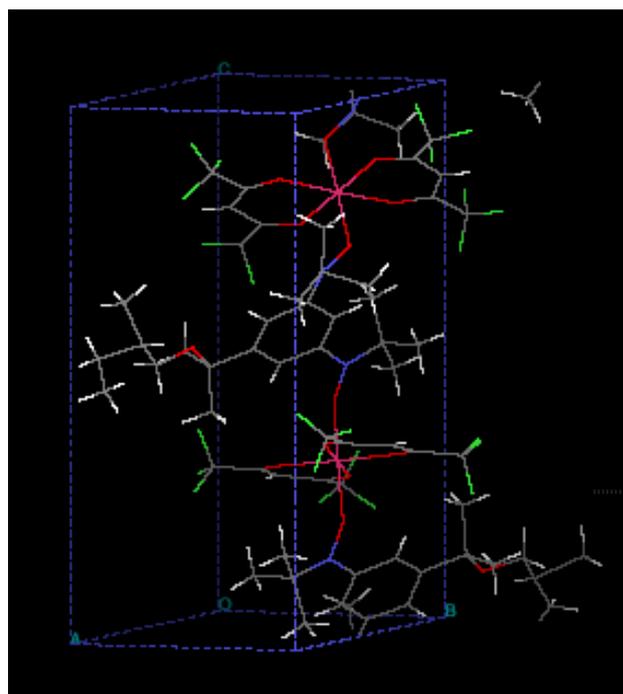


図1 $(\mathbf{1} \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2)_n$ の結晶構造

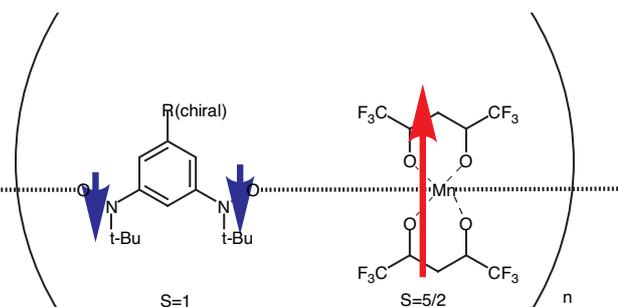


図2 スピンネットワーク

[1] H. Kumagai, K. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38** (1999) 1601.

[2] M. Shoji, 博士論文 およびその引用論文

[3] R. Takeda, 博士論文

R. Takeda, et al., *Polyhedron*, **24** (2005) 2238.

R. Takeda, et al., *Polyhedron*, **26** (2007) 2309.

R. Takeda, et al., *Int. J. Quant. Chem.*, **102** (2005) 80.

R. Takeda, et al., *Int. J. Quant. Chem.*, **107** (2007) 1328.