

1P-052

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・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, Shohei Yoshimura, Yasutaka
Kitagawa, Shusuke Yamanaka, Kizashi Yamaguchi, Mitsutaka Okumura

【序】 「分子磁性」の研究領域でこれまでに創出されてきた一連の物質群は、全て非常に興味深いものである。当然、本講演者を含めた分子軌道法を駆使してアプローチする科学者にとっても興味の尽きないところである。例えば、単分子で巨大なスピンを持つ「単分子磁石」では、分子内磁気異方性によりゼロ磁場でも磁気モーメントが発生し、これは電子のスピンの軌道角運動量が複雑に相関した結果として生じる。これらの物性や発現機構を計算化学にて解析することは、非常に意義深い。

【理論】 磁性を解析するには、相互作用パラメータ(J, t, U 等)が非常に有用であり、本講演者もそれらの第一原理計算による算出に長年携わっており、物性解析に多大な貢献をしていた。本研究では、加えて、相互作用パラメータとして磁気異方性を表す D, E 値などが重要となってくる。ハミルトニアンは $H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$ であるが、大別するとスピン-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】 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更に非常に興味深い物性を示す。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。この系では繰り返し単位を基本として取り扱うことができる。この計算値は前回までに報告してきた。この系が興味深いのはこれらが一次元なキラルなスピンネットワークを形成していることである。つまり各部位での磁気容易軸が、互いに相互作用しあいながら全体の磁性構造へと発展していく。これはパラメータ d (Dzyaloshinsky-Moriya相互作用) にも関係してくる。結果の詳細は当日講演する。なお、計算プログラムは、我々のグループの庄司らによるもの(SS項)[2]と武田によるもの(SO項をPK法で)「Q」[3]、及びGaussian09とF. Neeseらによる「ORCA」(PK,CP,QDPT法)を使用した。

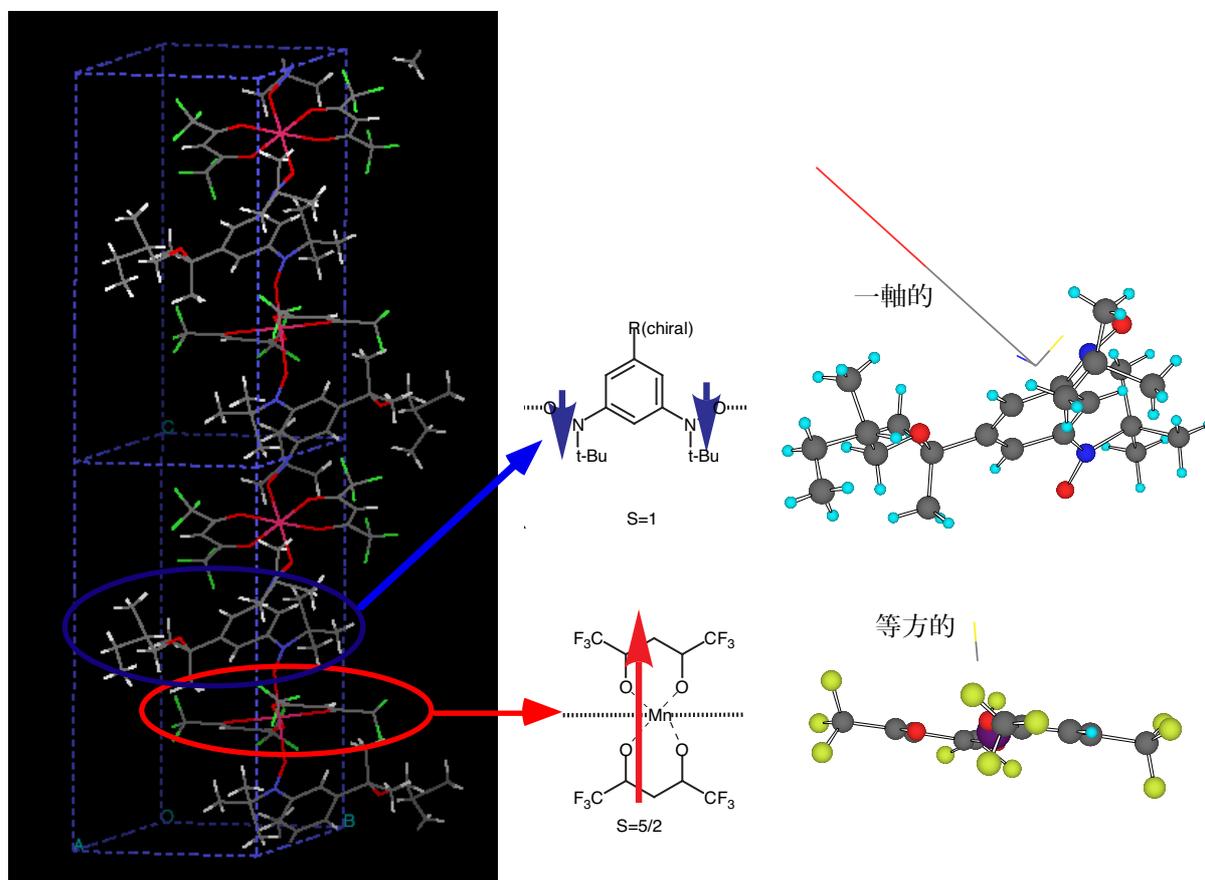


図1 $(1 \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2)_n$ の結晶構造、各部位の分子構造と磁気容易軸

[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.