

# スピロビスフェナレニルの物性変化の機構に関する 量子化学的考察

(阪大院理) ○谷口岳志, 川上貴資, 山口兆

## 1. 序論

有機分子を基礎とした機能性物質の研究が化学、物性物理の各方面で益々盛んになってきており、毎年様々な物質が報告されるようになった。中でも、スピロビスフェナレニルは有機中性ラジカルであり、その性質は温度によって反転するという物性を示すと報告されている<sup>1</sup>

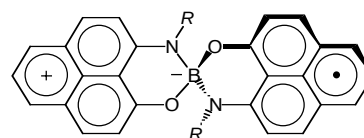


図 1. スピロビスフェナレニルラジカル

点で非常に興味深い。臨界温度より高温で絶縁・常磁・赤外吸収性であるが、低温では伝導・反磁・赤外透過性となる。分子は、2つのフェナレニルが硼素を中心としたスピロ結合によって連結した分子構造を持つ(図1)。この物性変化の機構を、合成者ら(ハドンら)のグループは図2のような価電子結合(VB)法的記述で提案している<sup>1</sup>(VB機構)。

前回の本会における発表<sup>2</sup>ではモデル分子を用いてこの物性変化の機構の考察を行ったが、本研究では臨界温度前後の結晶構造<sup>1</sup>から切り出し、その電子状態についてスピン分極混成 DFT (UHDFT) 法で解析し、従来の分子軌道法の観点から、この結果を自然軌道で考察した。また、ラジカル間の相互作用をハイゼンベルク模型の有効交換積分  $J$  に基づいて評価した。そしてこれらの結果と VB 機構の異同を考察した。

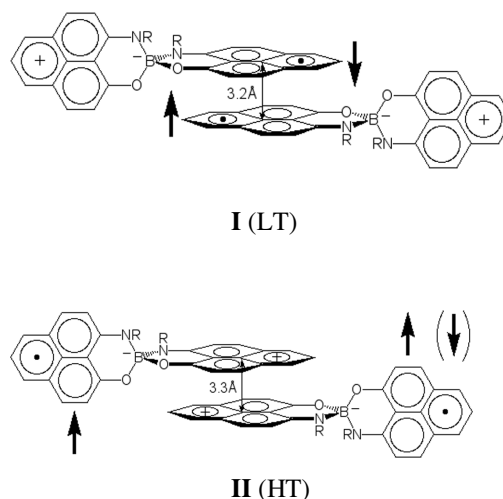


図 2. VB 機構

## 2. 理論背景

2個のスピンを持つ系にハイゼンベルク模型を適用すると、その有効交換積分は

$$J^{\text{AP}} = -\frac{{}^3E - {}^1E}{3\langle S^2 \rangle - 1\langle S^2 \rangle}$$

と計算できる。ただし、近似スピン射影を用いてスピン混入による影響を補正している。

自然軌道 (NO) はスピン無し電子密度 (電荷密度) 行列を対角化するような分子軌道である。すなわち、

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i n_i \eta_i(\mathbf{r}) \eta_i^*(\mathbf{r}')$$

と書かれる。ここで、 $n_i$  は  $i$  番目の NO,  $\eta_i$  の占有数である。価電子の占有数  $n^{\text{b}}$  と SOMO

同士の重なり  $S_{\text{SOMO}}$  は,  $n^b = 1 + S_{\text{SOMO}}$  なる関係にある<sup>3</sup>.

計算対象は, それぞれ 100K (LT) と 173K (HT) でのジエチルスピロビスフェナレニルの X 線結晶構造解析の結果に基づく構造を持つ  $\pi$ 二量体,  $\text{LT}_2$  と  $\text{HT}_2$  である.

### 3. 結果と考察

$\pi$ 二量体についてのいくつかの計算結果を表に纏めた. LT で  $J^{\text{AP}} = -251 \text{ cm}^{-1}$  だが, HT では  $-132 \text{ cm}^{-1}$  であり,  $0.13 \text{ \AA}$  という僅かな分子間距離 ( $R$ ) の変化でも  $J$  が約半分に減少すると分かった. これに伴い温度エネルギーと  $J$  の差も 3.5 倍減少し, 温度が上がればより常磁性に近づくと言える. 前回の  $R$  のみを変化させて得られた結果と併せると,  $R$  のみならず, 分子のジオメトリの絶妙な変化が多重安定性を生む要因の一つに考えられる.

この電子状態を自然軌道 (図 3) で見ると LT では充分ある軌道の重なりが, HT では小さくなっており, このときその軌道占有数も 2 より 1 に近い値になっていた. つまり, 温度上昇で結合した 2 つのラジカルがピラジカル的になっていくということである. これは VB 機構の主張と同じ結果であると結論する.

表.  $\pi$ 二量体の  $J$  値と NO 解析の結果 (UB3LYP/6-31G\*)

| 構造            | 温度 [K] | $R$ [ $\text{\AA}$ ] | $J^{\text{AP}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] | $-2J^{\text{AP}} - k_{\text{B}}T$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] | $n^b$ | $S_{\text{SOMO}}$ |
|---------------|--------|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------|-------------------|
| $\text{LT}_2$ | 100    | 3.18                 | -251                                 | 433                                                    | 1.812 | 0.812             |
| $\text{HT}_2$ | 173    | 3.31                 | -132                                 | 125                                                    | 1.360 | 0.360             |

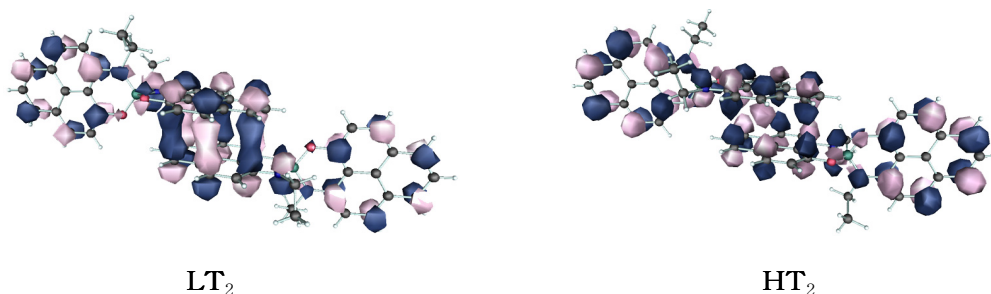


図 3. 価電子の自然軌道

### 4. まとめ

各温度の結晶内での分子構造を用いることで間接的に温度変化を考慮し, 有効交換関分を通じて磁性変化の機構を考察した. これは実験結果を定性的に再現し, 実験を元に提案された機構の妥当性を量子化学的に裏付けることが分かった. さらに詳細なデータおよび考察は, 当日発表する.

<sup>1</sup> X. Chi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2001, 4041 と M. E. Itkis *et al.*, *SCIENCE*, **296**, 2002, 1443

<sup>2</sup> 谷口ほか, 分子構造総合討論会要旨集, 2002, 759

<sup>3</sup> T. Kawakami *et al.*, *Mol. Phys.*, **100**, 2002, 2641