

(広大院理¹、科技団・PRESTO²) ○今井隆浩¹、折本裕一²、青木百合子^{1,2}

序) 新しい材料分子として強磁性を示す有機化合物に対し、実際に実験および計算の両面から分子設計が行われている。純有機化合物の磁性の研究では、低分子ラジカル結晶が主流を占めていたが、強磁性体への転移温度がごく低温に限られるため停滞している。それに対し、非ケクレ構造を用いてラジカル電子のスピンを整列させるπ共役系ポリマーでは、理論的には高い温度の磁気転移が予想されている。合成上の難易度より実験的の立場での研究は滞っていたが、近年、A. Rajca らによりスピン量子数(S)=5000 を超えるラジカルポリマー (図 1) が合成され、「純有機磁石」の創出が一気に現実味を帯びてきている[1,2]。我々は以前に磁性を持つ有機オリゴマーを設計するために交互炭化水素系と一部のヘテロ系についてヒュッケル法を用いた理論的な一般則を提唱し、多重項安定性を評価する L_{ij} という値を開発した。また、この一般側は合成された S=5000 を越える超高スピンポリマーに対しても成り立っている。そこで本研究では L_{ij} 値などの観点からより高いスピン多重度を示す分子の設計を行う。

方法) 本研究では A. Rajca の合成した上図の分子を参考にして、より高スピン型で安定性の高い、かつ現実的なモデルを作ることを目的としている。我々が提唱した一般側では、例えば左図のようなラジカル分子を一つのユニットとして考える。ラジカル分子の NBMO の係数があるところを星組原子、係数の無い原子を非星組原子とし、その分子間の結合により、π結合を介した分子内でのスピン整列を作る。非星組-非星組どうして結合させた分子は Disjoint タイプ、星組-非星組どうして結合させた分子は Non-disjoint タイプとなる。我々は、この 2つのタイプの結合において、2つの NBMO が分裂することなく、完全に縮重することをヒュッケル法の枠内で証明した[3,4]。

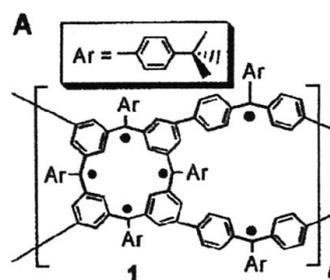
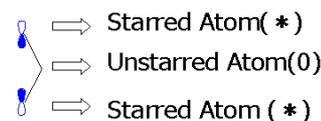
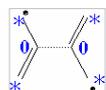


図1

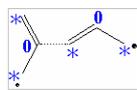


disjoint type



(Unstarred-Unstarred)

non-disjoint type



(Starred-Unstarred)

この 2つのタイプのうち、高スピンを示すものは Non-disjoint タイプのみである。これは、Disjoint タイプでは 2つの NBMO が分子内でそれぞれ孤立してしまい三重項と一重項のエネルギーがほぼ縮重しているのに対して、Non-disjoint タイプでは NBMO は重なり合いがあるため、2つのラジカル間に交換相互作用が有効に働き、スピンのそろった三重項が安定となると説明される。

$$K_{ij} \cong \sum_r (C_{ir} C_{jr})^2 = L_{ij}$$

このスピン整列に有効に働く交換相互作用の項 K_{ij} (交換積分) を左式で近似したものを L_{ij} と定義した。 L_{ij} 値は 2つの NBMO 間の同じ原子上の Mixing に相当し、ab initio 法でなくてもヒュッケル法でも求めることができるため、簡単に高スピン原子を予測することができる値である。このように、Non-disjoint タイプを用いて非ケクレ構造ラジカルを結合していくことより、強磁性を示す可能性のある二次元的な高分子の設計を試みる。

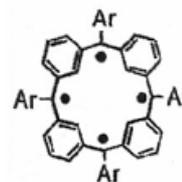
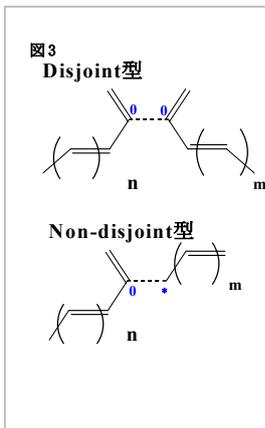


図2



結果) 図1の分子はベンジルラジカル四つを Non-disjoint 型結合で結合させた環状サブパート(図2)と、そのサブパート間を Non-disjoint 型で架橋して、2次元的な全共役ポリマーとする方法を用いている。研究の第一段階として、その環状サブパートに注目し、より高い多重項安定性を示すモデルを設計していく。そのためのアプローチの一つとして、ユニット内の原子数と多重項安定性について検討した。まず Disjoint 型と、Non-disjoint 型結合に使うラジカル分子内の原子数と、多重項安定性の関係を図3のモデルを用いて調べた。図4に分子の大きさ(n,m)と、低スピン状態と高スピン状態のエネルギー差($\Delta E(L-H)$)の関係を示す。これより、1つのラジカルユニットの大きさがより小さい方が高スピン型に有利であることが分かる。図5は高スピン型ほど L_{ij} 値が大きくなることを示している。

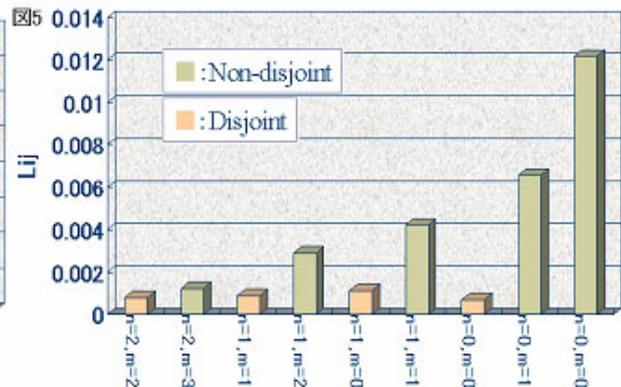
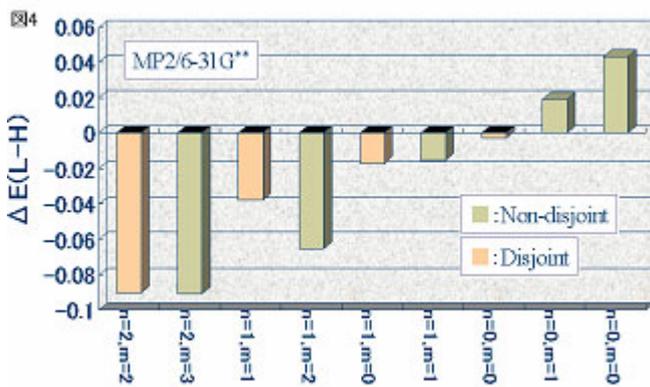
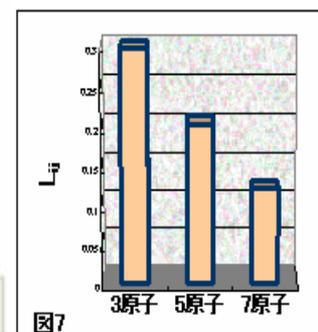
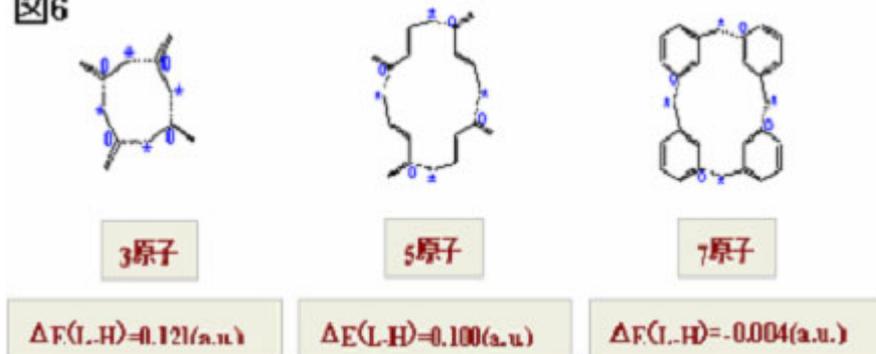


図6



複数ラジカル源を持つ分子を環状にした場合も、同様の傾向を持つと考えられる。そこで、図6のような1ユニット中の炭素原子数の異なるモデルを組み、その多重項安定度と L_{ij} 値(図7)の関係を調べた。原子数の増大と共に高スピン性は小さくなり、 L_{ij} 値が減少する傾向がわかる。このことは、ラジカル電子が1ユニットの中で非局在化できる空間がより小さいほどスピン間の交じり合いが大きいことを意味している。これより、 L_{ij} 値が高スピン性を予測するインデックスとして利用できることが期待され、3原子と5原子のモデルがサブパート分子(7原子)より高い多重項安定性が得られる可能性が予想される。これらのモデル計算に基づいて、より大きい多重項安定性を示すサブパート及び、それらをつなぎ合わせる架橋部の設計を行うと共にヘテロ原子をラジカル源として導入する場合の一般側を検討する。さらに設計した高分子におけるスピン整列機構を ab initio CI Through Space / Bond 法によって解析を行う。

[1]A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, Science, 294, 1503 (2001).

[2]H. Nishiide, M. Miyasaka, 高分子, 51(6), 453-457 (2002)

[3]Y. Aoki, A. Imamura, 特開平 11 - 6825 「有機高分子化合物の強磁性を予測する方法」

[4]Y. Aoki, A. Imamura, Int. J. Quantum Chem., 74, 491-502 (1999)