

(阪大院理・阪府大先端研[†]) ○川上貴資・谷口岳志・北河康隆・
松本拓也[†]・鎌田洋輔[†]・杉本豊成[†]・山口兆

【序】 分子性の磁性体を理論的に取り扱い、その分子間の磁氣的相互作用の値を見積ることは、既に十分に可能と成ってきた。本講演では、磁氣的相互作用の次元性に着目して、特に一次元鎖内での磁氣的相互作用に関して、理論計算を用いて解析する。今回対象とする物質系としては、金属錯体および有機ラジカルを考え、その両者に最適な分子系を取り上げた。具体的には、(1) **金属錯体の一次元鎖として、 CuBr_n の一次元鎖を含む構造を**、(2) **有機ラジカルの一次元鎖として、カルベンやフェニレンビニレンのラジカル分子クラスターを取り扱った。**

【理論計算】 (1) 既に杉本らの実験により、 CuBr_n の一次元鎖は、TTF誘導体ドナー分子からなる錯体結晶中に存在し、このCu原子間の磁氣的相互作用が特徴的であることが、明らかに成っている。この磁氣的性質は、構造等に依存して強磁性・反強磁性的となるため、本研究では、実在系とモデル系の双方において量子化学計算を実行して、有効交換積分値を定量的に算出し、構造との相関等に関して詳細に解析した。

実際の物質系として、TTF誘導体 1,2,3 と CuBr_n との塩が報告されている。それぞれ、形成されたチャンネル構造内部の CuBr_2 鎖の形態が特徴的であり、今回は特に $1 \cdot \text{CuBr}_3 \cdot \text{CuBr}_4^{2-}$ と $3 \cdot \text{CuBr}_4^{2-}$ に関して、本研究では取り扱った(図1)。まず、これら CuBr_n 骨格のみに着目して、量子化学計算に基づいた解析から開始した。

$1 \cdot \text{CuBr}_3 \cdot \text{CuBr}_4^{2-}$ に関しては、この系での CuBr_n 鎖は、2種類の形態の異なるクラスター又はチェーンとして、このチャンネルに入っていることが判明している。この2種類の CuBr_n には、chain 1 として、 CuBr_4^{2-} 分子のクラスターの並びが見られる (これは、disorder のために $\{\text{CuBr}_2\}_n$ で表せる一次元鎖と見ることでもある)。一方、chain 2 として、apical 方向に一つの Br 原子が配位した、 $\{\text{CuBr}_3\}_n$ として表せる一次元鎖も存在する。そこでまず、それぞれの系に関して、Cu を 2 つ含む最小構成要素を考えた。具体的には、chain 1 に関しては $\text{Br}_2\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Br}_2 \dots \text{Br}_2\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Br}_2$ 、chain 2 に関しては、 $\text{Br}_2\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Br-Br}_2\text{-Cu}^{\text{II}}\text{-Br-Br}_2$ 構造である。これらに関して Cu 原子間の有効交換積分値 (J_{ab}) を計算した。次に、chain 2 のこれらの Cu を 4 つ含むように拡大した系に関して計算した。これらの結果は、図 1 中に示したとおりである。

同様に $3 \cdot \text{CuBr}_4^{2-}$ に関して、Cu を 2 つ含む構造と 4 つ含む構造に関して、計算を行った。これらに関して図 1 中に計算値を示した。

次に、一般性の高いモデル系を仮定して、系統的に構造依存性・計算手法依存性を詳細に調べた。これを実行することで、異なる物質での実験が行われた際にも、一般性が保たれる。そのためのモデル構造は、図 2 に示したものであり、その結合長 (R)・角 (a)・二面角 (b,c) をパラメータとした分子を仮定した。その結果の一例としては、回転角 (c) を 0 (平面) ~ 90 ° で変化させた時、60 ~ 75 ° で各手法とも符号の変化が見られた。なお、UB3LYP で構造最適化した結果、59.327 ° でエネルギー最安定となり、これは J_{ab} の符号変化が起きた領域近傍である。

以上より、 J_{ab} 値と構造との相関を解析を行い、多くの知見が得られた。なお、 CuBr_n の一次元鎖だけではない、TTF 骨格からの電荷移動といった効果も別に考察した。

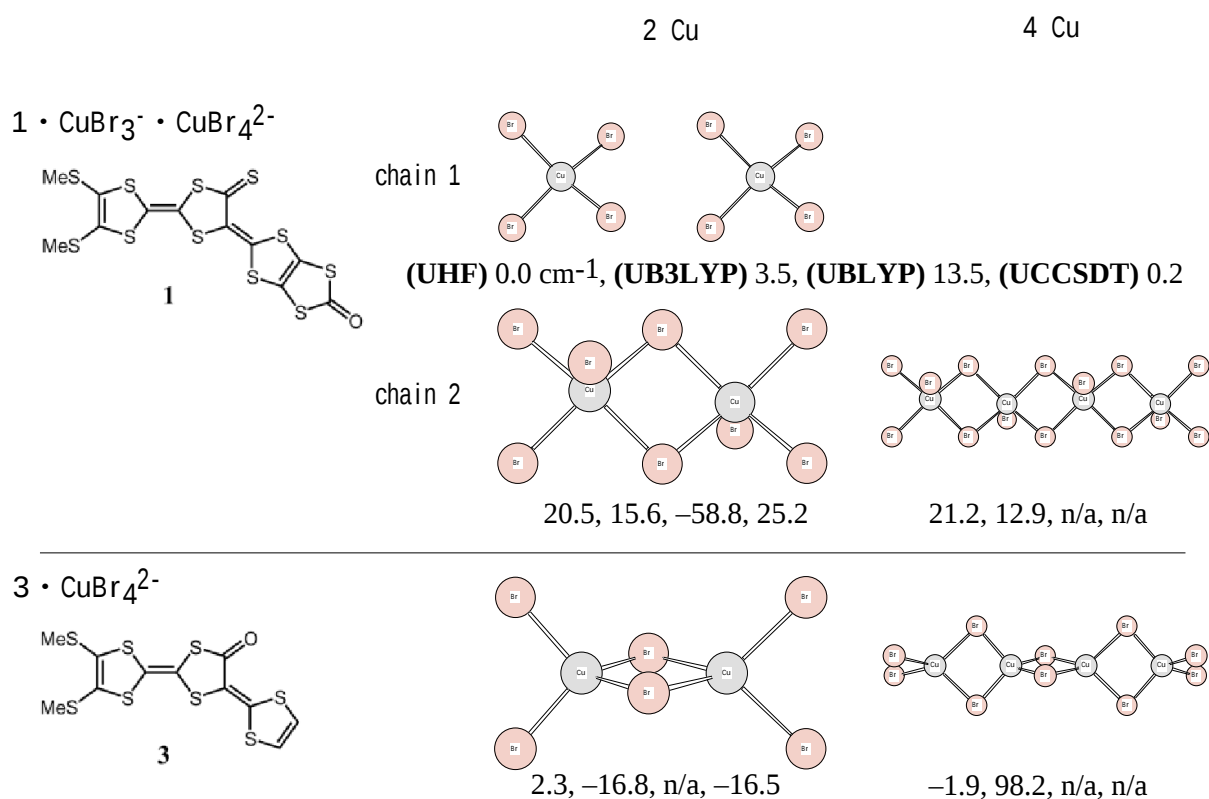


図1 取り扱った構造と、その計算結果

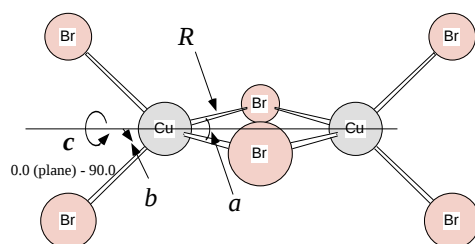


図2 モデル構造とパラメータ

(2) 有機ラジカルの一次元鎖としての、カルベンやフェニレンビニレンのラジカル分子クラスターを採用して、同様に量子化学計算にて取り扱った。ここで、一次元鎖を分子軌道計算にて扱うために、32量体といった十分に長い鎖や環を計算対象とし、その基底関数サイズは非常に大きいものとなった。

先の金属錯体とこの有機ラジカルに関しての量子化学計算から得られた特性は、相互作用の担い手やそのメカニズムを対比するために活用することができる。詳細に関しては、当日講演する。