

## 強磁性クラスター設計のための量子化学的研究

(広大院理<sup>1</sup>・科技団 PRESTO<sup>2</sup>) ○柏葉崇<sup>1</sup>・今井隆浩<sup>1</sup>・折本裕一<sup>2</sup>・青木百合子<sup>1,2</sup>

【序】 近年、有機固体に強磁性的な性質をもたせる実験的な試みが盛んに行われている。結晶を構成する分子としては、ラジカル源として N-O・基を含んだ不対電子スピンを有する有機分子や、ドナー分子とアクセプター分子が交互に積層した電荷移動錯体などが考えられる。しかし、結晶全体として強磁性になるか反強磁性になるかは、スタッキング方向における積層構造の状態や鎖間相互作用に大きく依存する。なるべくスピンを整列させるための条件は、1. 非結合性軌道 (NBMO) 縮重系を構築する、2. NBMO 間に弱い相互作用をもたせる、ことであり、結晶系を考えたときに1. と2. を同時に満たすような積層構造の持たせ方が重要になる。しかし、高分子となったときの全体としての性質や、高スピン型が有利となる系におけるスピン整列のメカニズムが明確になっていない場合が多く、次の設計に役立てるためにも、スピン整列機構を明らかにしていくことは重要な課題である。

【方法】 そこで我々は、高分子の他、分子性クラスターからなる擬一次元系に対し、量子化学的手法によってなるべく系全体が高スピン型をとるような構成分子や分子間の配向を予測して強磁性高分子の設計を行うための方法を開発している。まず、以前に提唱した規則「非結合性軌道 (NBMO) の軌道係数の 0 の部分と\*の部分とを結合させると、NBMO 軌道は縮重を保ちつつ、NBMO 間に相互作用ができて高スピン型有利になる」を分子間の問題に拡張し、分子間の配向にこの規則を適用することによって、強磁性になりうる分子クラスターの設計を行う。次に、現在開発している UHF-Elongation 法によって、効率よく分子クラスターの高スピン型と低スピン型の電子状態を求め、全系としての高スピン型安定性の確認を行う。特に、電子相関の効果を含めた計算が重要であるため、将来は ab initio UHF-Elongation 法と結び付ける必要があるが、現在のところ MOPAC-UHF-Elongation 法によって確認している。さらに、スピン整列のメカニズムを明らかにするために、別途開発中の ab initio CI/MP2 Through Space/Bond 解析によって、スピン間相互作用の詳細な解析を行う。これらを総合して、強磁性高分子として可能性のある分子性クラスターの提唱を行う。

一方、分子性クラスターの場合の強磁性としての性質を示す尺度として、NBMO 間の交換積分の一中心部分からの寄与の大きさと対応する項から導かれる Mixing を定義した。1 ユニット中の  $i$  番目の分子軌道は、有限周期系においては、ヒュッケル解析解を用いて以下のように表わせる。

$$\psi_i(i) = \sum_{l=1}^n \sum_{r=1}^m \tilde{C}_{lr}^{(i)}(i) \chi_r^{(l)} \quad \tilde{C}_{lr}^{(i)}(i) = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{l\pi}{n+1} C_{lr} \quad (1)$$

ここで、 $C_{lr}$  は 1 ユニット中の  $i$  番目の分子軌道係数、 $m$  は 1 ユニット中に含まれる AO 数、 $l$  はユニットの番号、 $n$  は全系に含まれるユニット数、 $I$  は 1 ユニットにおける  $i$  番目の分子軌道が  $n$  個のユニット間の相互作用によって分裂したときの軌道準位の番号を示す。全系における NBMO 間の Mixing は、1 ユニット中の NBMO( $i, j$ ) から派生した軌道間 ( $I, J$ ) 間の Mixing の和として

$$L_{IJ}^{(i,j)} = \sum_{l=1}^n \sum_{r=1}^m \left| \tilde{C}_{lr}^{(l)}(i) \tilde{C}_{jr}^{(l)}(j) \right|^2 = L_{ij} A_n(I, J) \quad (2)$$

$$L_{ij} = \sum_r \left| C_{ir} C_{jr} \right|^2 \quad (3)$$

$$A_n(I, J) = \left( \frac{2}{n+1} \right)^2 \sum_{l=1}^n \left| \sin \frac{Il\pi}{n+1} \cdot \sin \frac{Jl\pi}{n+1} \right|^2 \quad (4)$$

となることが導ける。ここで  $A_n(I, J)$  は、 $n$  と、整数  $I, J$  のみに依存するため、系に含まれるユニット数 ( $n$ ) を決めれば、1 ユニットの分子構造や性質によらず一定である。よって  $L_{IJ}^{(i,j)}$  は 1 ユニットのみに定義される  $L_{ij}$  に比例することがわかり、1 ユニットの計算して得られる NBMO 係数間の Mixing のみを調べれば全系の Mixing が得られるという結論に至る。縮重している NBMO 間のユニタリ変換の自由度より、実際には  $\partial L_{ij}(\theta)/\partial \theta = 0$  を満たす  $\theta$  で変換することにより得られた  $C'_{ir}$  から定義した  $L'_{ij}$  を用いて、NBMO 間の Mixing を定義する。

【結果】 種々の回転角度でスタックした Allyl, Benzyl, Diphenylmethyl radical クラスタを UHF-Elongation 法によって 16 分子まで計算したあと得られた 17 重項状態と 1 重項状態のエネルギー差  $\Delta E(HS-LS)$  を計算し、Benzyl radical, Diphenylmethyl radical について表 1 に示す。Disjoint 型では低スピン状態が安定なのに対して Non-Disjoint 型では高スピン型が安定になるという明確な違いがでており、Non-Disjoint 型では  $L'_{ij}$  値が大きいベンジルラジカルの方がより高スピン型安定になる、つまり Mixing の多い方がよりスピン整列性が高いという予想された結果を与えている。図 1 には Allyl radical, Benzyl radical, Diphenylmethyl radical の様々なスタック様式における  $\Delta E(HS-LS)$  と  $L'_{ij}$  の関係をグラフに示す。Allyl の Disjoint 型と Benzyl, Diphenylmethyl における  $0^\circ$  (並行かつ垂直にスタック) では低スピン型が安定で  $L'_{ij}$  値も小さいのに対し、Non-disjoint 型ではいずれも高スピン型安定で大きな  $L'_{ij}$  値を与えることがわかる。

表 1 Benzyl, Diphenylmethyl radicals の  $\Delta E(HS-LS)$  (eV) の比較。()内は Non-disjoint 型の  $L'_{ij}$  値。

型	スタック構造	Benzyl radical	Diphenylmethyl radical
Disjoint	$0^\circ$	0.482	0.448
	$120^\circ$ (Alternant)	0.300	0.146
	$120^\circ$ (Helix)	0.300	0.146
Non-Disjoint	$60^\circ$ (Alternant)	-0.300 (0.016)	-0.146 (0.003)
	$60^\circ$ (Helix)	-0.299 (0.016)	-0.146 (0.004)
	$180^\circ$	-0.298 (0.012)	-0.145 (0.004)

図 1

