

有機中性ラジカル分子内における励起 $S = 2/2$ スピンと $S = 1/2$ スピン間の磁氣的相互作用について

(阪大院理) 谷口岳志, 庄司光男, 川上貴資, ○山口兆

1. 序論

最近, 励起状態におけるスピンスイト間の相互作用が時間分解 (TR) ESR によって調べられるようになり, 分子磁性体の研究は新たな方向へ発展した. そして, 光スイッチングにより基底状態と異なるスピン状態が発現する光励起磁性体が発見されてきている. 中でも, フェニルアンスラセン-イミノニトロキシドラジカル (PAI: 図 1) は, 純有機共役 π 電子系であり, 励起スピン源と非結合性ラジカルがベンゼン環にパラ結合した構造を持っている¹. 光励起状態では $S = 2/2$ と $S = 1/2$ のスピン間の相互作用が生じるが, これは TRESR により観測されている. このような系の設計や発展には基底状態のみならず準安定励起状態でのスピンラジカル同士の相互作用を明らかにすることが不可欠である.

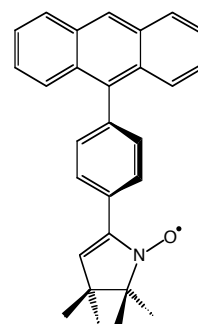


図 1. PAI 分子

本研究では, 混成スピン分極密度汎関数理論 (UHDFT) に基づく MO 法によって各準位での電子状態を解析し, エネルギー準位やスピン間の相互作用を定量的に評価する. また PAI において, 連結部位の立体反発によって分子がねじれるために, 共役 π 電子系が切れていると考えられる. そこで連結部位を回転させることによって, 共役系の延長がスピン間の相互作用やエネルギー準位にどのように変化を与えるかについても考察した.

2. 理論

準安定状態にある PAI 分子についてのハイゼンベルクモデルのスピンハミルトニアンは, 図 2 の定義によると

$$\mathcal{H} = -2J'S_1 \cdot S_2 - 2J(S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_3)$$

である. ただし, J' ($\gg J$) は非常に大きい正の値である. これより求める有効交換積分は

$$J = ({}^2E_1 - {}^4E_1)/2$$

と計算できる². ここで 2E_1 と 4E_1 は, それぞれ第一励起二重項と励起四重項の全エネルギーである.

本研究では, UB3LYP/6-31G* で第一原理的に構造最適化した PAI 分子について

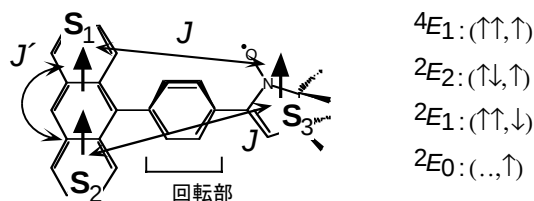


図 2. スピン配置と有効交換積分の定義

解析した。フェニレンの回転角は、90 度るときアンスラセンとイミノニトロキシドの平面に垂直になるように定義した。

3. 結果と考察

図 3 にフェニル環を回転させたときのポテンシャルエネルギーと J 値を示した。捻れ角が 60 度するとき、分子は各スピン状態で最安定構造となる。このときエネルギー準位は図 4 のようになった。

実験では得られていない

が、 2E_0 と 4E_1 のエネルギー

一差が 2.0 eV と決定できた。 J 値は実験結果と同様に、非常に弱い強磁性的相互作用を示し、最安定構造において $J = 7.33 \text{ cm}^{-1}$ であった。

準安定状態での PAI のスピン密度分布 (図 5) 見ると、それぞれアンスラセンとイミノニトロキシド

上にスピンの非局在化している事が分かった。分子の平面性の増加に伴う J 値の増

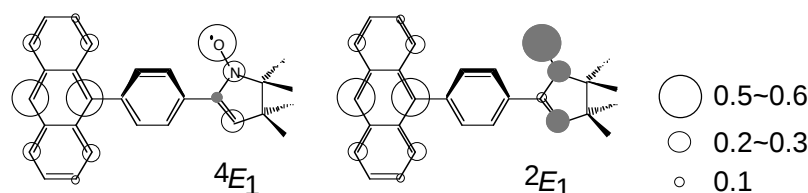


図 5. 2 つの準安定状態におけるスピン密度分布。

4. まとめ

理論的に決定された分子構造を用いて準安定状態のエネルギー準位と磁氣的相互作用を第一原理的に決定することができ、共に実験とよい一致を見ることができた。

スピン整列の機構は、スピン分極則に従うことも裏付けられた。現在さらに解析を進めており、その結果は当日発表する。

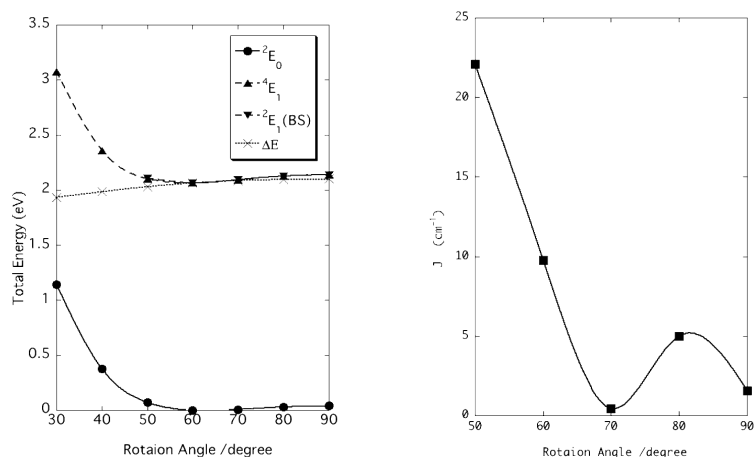


図 3. 全エネルギーと J の角度依存性 ($\Delta E = ^4E_1 - ^2E_0$).

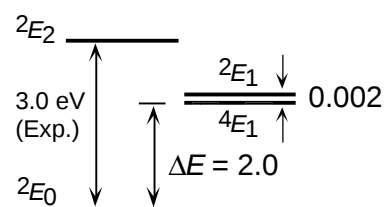


図 4. エネルギー準位とその差。

大とこのスピン密度分布から、これらの間の相互作用は π 共役を伝わるスピン分極に依っていることが判明した。

¹ Y. Teki, S. Miyamoto, M. Nakatsuji and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 294 (2001)

² T. Taniguchi, T. Kawakami, K. Yamaguchi, *Synth. Metals.*, **133-134**, 585 (2003)