

1A16 有機強磁性体におけるゼロ磁場分裂パラメーターの 第一原理計算

(阪大院理) ○庄司光男・小泉健一・浜本智大・谷口岳志・武田亮・北河康隆・
川上貴資・奥村光隆・山中秀介・山口兆

【序】近年、分子磁性体は有機強磁性体を始め光誘起磁性体、単分子磁石などとして多方面で研究が進められている。これらの分子磁性は次世代の分子素子としての発展が期待されている。それらの研究においてゼロ磁場分裂(ZFS)パラメーターは分子構造やスピン軌道分布を反映する観測量であるために非常に重要な情報となっている。特に有機強磁性体の研究においては、それらが短寿命の不安定中間体である場合が多く、ZFS をもとに構造パラメーター（結合角や分子の対称性）が予測されてきた。この様に ZFS は物性化学に非常に重要であるにもかかわらず、第一原理計算による有機強磁性体の理論研究報告例は非常に少なかった。現在 Gaussian03 などの汎用プログラムでも ZFS は求めることはできない。そのため本研究では ZFS を求めるプログラムを作ることからはじめ、本方法の妥当性とその応用について研究を行った。特に第一原理計算による分子構造やスピン軌道分布についての解析は磁氣的相互作用を定量的に取り扱っていく上で非常に有効な手段であると考えられる。さらに第一原理計算からの研究は電子スピン共鳴法(ESR)による実験値と直接比較することが可能であるため、双方における研究が相補的に発展すると考えられる。

本研究では代表的有機強磁性体[1]について ZFS を第一原理計算から求め、実験値と比較すると共に、分子構造やスピン軌道分布についての解析を行った。

【方法】ZFS はスピンの異方性を表し、 D テンソルをもつ以下の異方的スピンハミルトニアンにより表現される。

$$H_{AS} = \sum_{i,j} D_{ij} S_i S_j$$

この D テンソルは対角化によってその固有値（主値 D_{ii} ）と固有ベクトル（磁気軸）によって特徴づけられる。微細構造定数 D, E を以下のように定義する。

$$D_{xx} = -D + 3E, \quad D_{yy} = -D - 3E, \quad D_{zz} = 2D$$

D テンソルは Breit-Pauli 相対論補正 Hamiltonian における高次相互作用として現れ、スピン軌道間のスピンスピン磁気双極子相互作用(SSC) H^{SS} の意味を持っている。

$$\hat{H}^{SS} = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_{i < j} \frac{\mathbf{r}_{ij}^2 (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) - 3(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{s}_i)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{s}_j)}{r_{ij}^5},,$$

本研究では DFT 法の Kohn-Sham 分子軌道を用いて H^{SS} の計算[2]を実行した。

【結果】 3重項ビラジカル有機強磁性体 [1]における SSC 計算結果を図 1 に示した。このように本方法により実験値が非常に良く再現されることが分かった。有機強磁性体において ZFS は SSC が主な相互作用となっていることが判明した。それぞれの分子についての更なる理論的解析を行った。

(1) 3重項カルベンの結合角依存性

D,E の値は実験ではカルベンの結合角を見積もる重要な量である。ZFS の角度依存性について第一原理計算(UHF, UBHLYP, UB3LYP, UBLYP)から求めた (図 2)。

(3) ビニルメチレン回転異性体

ビニルメチレンは回転異性体(s-E, s-Z)が存在する。これら回転異性体はエネルギー準位や ZFS 変化が実験的に研究されている。本研究では第一原理計算からの理論的解析をおこなった。

(4) ジフェニルカルベンの構造

ジフェニルカルベンの分子構造は ZFS の研究より様々な分子構造が提案されて来た。第一原理計算ではどの様な構造が予想されるのか非常に興味深い。本研究では第一原理計算からの構造予測を行った。

当日これらの詳細について発表を行う。

[1]Carbene,Cyanocarbene,Phenylcarbene,Nitrene, Cyclopentadienyldene,Vinylmethylene,p-methylphenylcarbene,Pyridylcarbene,Iminocyclohexadienyldenes,2-oxo-3,5-cyclohexadienyldenes,Cycropentadienylcation,Coronene(2+,2-), Triphenylene(2-),Bis(9-(10-phenyl)anthryl)carbene, [2] GSO-X(ZFS);開発プログラム。

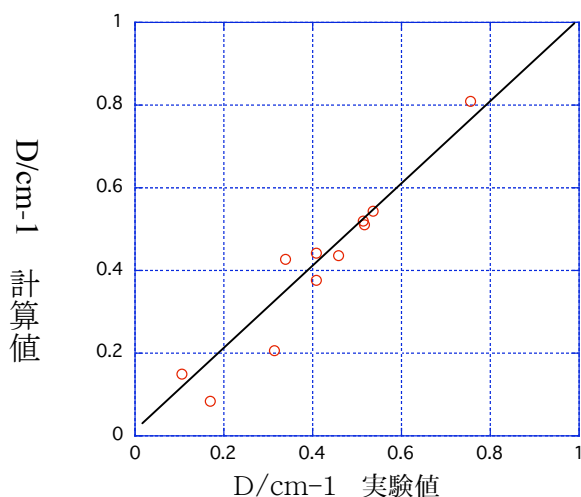


図 1 有機強磁性体ビラジカルにおける D 値 (UB3LYP//6-31G)。実験値との比較。

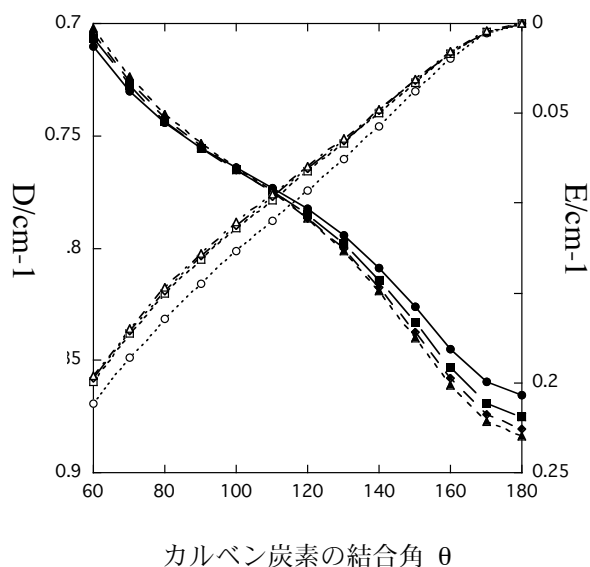


図 2 3重項カルベンの D,E 結合角依存性

(a) D (左) : ●UHF, ■UBHLYP, ◆UB3LYP, ▲UBLYP, (b) E (右) : ○UHF, □UBHLYP, ◇UB3LYP, △UBLYP.