

# 1A17 光誘起電荷移動型有機磁性体のモデル分子における電子状態の理論的解析

(阪大院理) ○谷口 岳志・川上 貴資・庄司 光男・奥村 光隆・山口 兆

## 《背景と目的》

電子ドナーにラジカル基を導入し、それらを積層させる、あるいはアクセプタとカップルさせて積層させるという有機磁性伝導体のモデル構造が提案されて十数年になる。この間の合成・測定技術における進歩によって、このモデルに基づいた化合物が作られるようになってきた。

本研究では光誘起型有機磁性体のモデル (図1) を提案し、具体的な化合物についてより現実的な物理パラメータの予測を行う。ドナーにはジヒドロフェナジン系、ラジカルにはニトロキシド系を、アクセプタにはTCNQ系を用いた。コーン-シャム混成密度汎関数法 (KS-HDFT) によってこれらの電子状態を解析し、時間依存 (TD) -KS-HDFT 法によって電荷移動 (CT) エネルギーを計算することでモデルの妥当性を検証した。

## 《モデルと計算》

図2に示したジヒドロフェナジンイミノニトロキシド-TCNQ (a) は光誘起型有機フェリ磁性体、ジヒドロフェナジンイミノニトロキシド-アジ TCNQ (b) は誘起型有機磁性体の候補と考え

られる。ジヒドロフェナジンの HOMO のエネルギーが最も高く、ついでイミノニトロキシドラジカル SOMO と TCNQ の LUMO が同程度のエネルギーを持っていて約 0.05 eV 安定で、アジ TCNQ の SOMO はさらに約 0.5 eV 低いことが判っている。

まず中性のドナーラジカルとアクセプタをそれぞれで分子構造を最適化した後、それらをジヒドロフェナジン<sup>+</sup>TCNQ<sup>-</sup>の結晶構造を参考にして積層させた。汎関数には UB3LYP、基底関数には計算コストから 6-31G\*を用いた。それらについてポテンシャル面の分子間距離依存性を調べ、最安定距離においてハイゼンベルク模型の分子間有効交換積分と分子間 CT エネルギーを計算した。ここで分子間距離とはドナー分子平面とアクセプタのそれとの間の距離を指し、CT エネルギーは第一励起エネルギーと等しい。

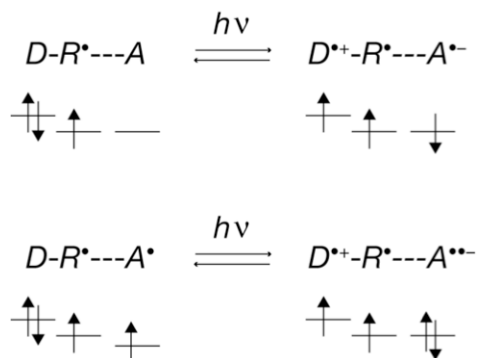


図1 光誘起型有機磁性体：フェリ磁性体 (上), 強磁性体 (下).

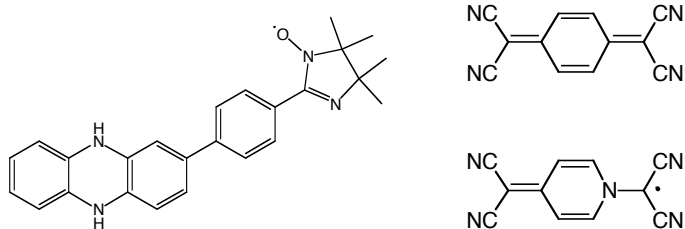


図2 ジヒドロフェナジンイミノニトロキシド (左), TCNQ (右上) およびアジ TCNQ (右下) の分子構造.

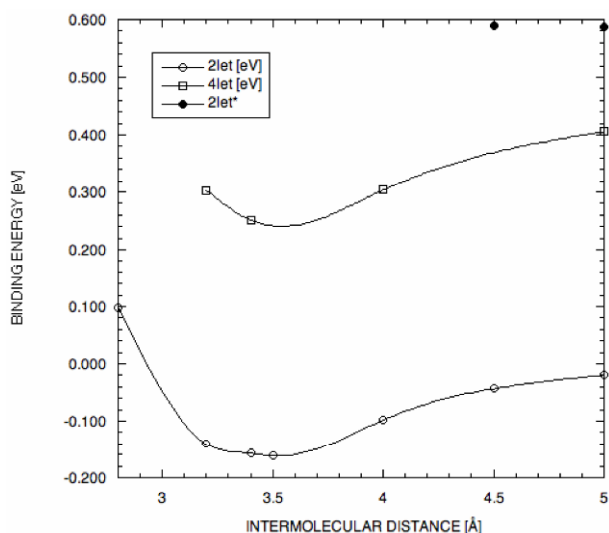


図3 低励起状態のポテンシャル面 (a).

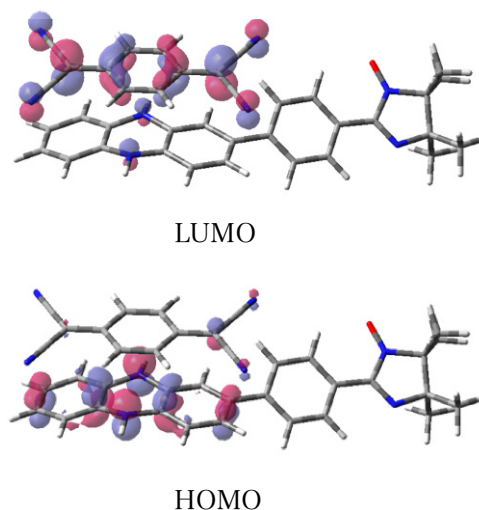


図4 第一励起状態への電子移動に関する分子軌道 (a).

### 《結果と考察》

計算されたポテンシャル面を図3に示した(紙面の都合でaのみ)。aについては分子間距離3.4Åでのマリケンの電荷分布は $(D-R)^{+0.33}A^{-0.33}$ であった。第一励起状態は四重項であるが、基底状態とのエネルギー差は0.393 eVと見積もられた。これは赤外領域に近い可視光のエネルギーである。四重項状態での電荷分布は $(D-R)^{+0.63}A^{-0.63}$ であり、基底状態から約2倍の電荷が移動していると分かった。この励起ではドナー側にあるHOMOからアクセプタ側のLUMOへの電子移動(図4)が殆どの寄与を占めていた。

bについては、基底状態は三重項であったが、一重項状態がこれにほぼ縮退していた。これはスピンサイト間に十分な隔たりがあるためで、実際イミノニトロキシドとアジTCNQの間の有効交換積分は約 $17\text{cm}^{-1}$ (分子間距離3.4Å)であった。これはこのモデルが有限温度で常磁性を持つことを示唆している。最安定距離3.4ÅでのCTエネルギーは約0.36 eVで、これも可視光の長波長側の領域である。この場合基底状態での電荷分布は $(D-R)^{+0.26}A^{-0.27}$ であるが、2つの第一励起状態ではほぼ1電子がスピンモーメントと電荷を連れて移動しているとしてよい。

### 《結論と纏め》

提案した分子モデルについて、CTがドナー-アクセプタ間で起こることを確認し、そのCTエネルギーが可視光の長波長領域にあることが判った。また、これらの両モデルでは第一励起状態が高スピンを持つ点が興味深い。aは光誘起有機フェリ磁性体、bは有機強(常)磁性体の1単位のモデルと考える事が可能である。当日は他のドナー、ラジカルおよびアクセプタの適用例についても発表する。

ここでの議論では隣接するドナーラジカル・アクセプタとの相互作用は考慮していないが、本研究の結果は新奇有機磁性伝導体を合成する上での指針の一つとなりうるであろう。