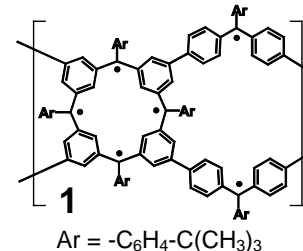


# 1A18 スピン間相互作用経路解析に基づく有機強磁性高分子の理論的設計法

(科技機構 PRESTO<sup>1</sup>・九大工<sup>2</sup>・九大院総理工<sup>3</sup>) 折本 裕一<sup>1</sup>, 山口 勝太<sup>2</sup>, 青木 百合子<sup>1,3</sup>

**【序文】**有機強磁性体を設計するための実験・理論両面からのアプローチが近年盛んに行われている。ラジカル電子のスピンを整列させるためには、ラジカル分子をスタックさせる方法(ラジカル結晶)と非ケクレ構造を用いる方法(共役系ラジカルポリマー)がある。最近では、比較的高温での磁性体への転移が期待される後者が注目されており、共役系超高スピンポリマー<sup>1</sup>も合成されている(右図)<sup>1)</sup>。しかし、そのスピン整列機構は明確ではなく、強磁性予測のための一般則はまだ存在しない。我々は分子軌道法の立場から交互炭化水素系やヘテロ原子を含む系の多重項安定性をNBMO(非結合性軌道)の重なりに基づいて簡便に予測する方法を開発した。またラジカル間の相互作用の仕方に注目し、分子内相互作用を定量的に解析するための Through-Space/Bond (TS/TB)解析法によってその相互作用経路と強磁性との関係を調べた。



## 【理論】(a)0-\*結合ルールおよび多重項安定性の予測法(L<sub>ij</sub>値)

交互炭化水素系の NBMO において軌道係数がある原子を星組原子(\*), 無い原子を非星組原子(0)と表現するとき、2つのラジカル分子(ユニット)を結合させる方法としては、0-0の位置で結合させる Disjoint 型と 0-\*で結合させる Non-disjoint 型が考えられる(図1)。どちらの結合様式もユニットが結合後に NBMO が保存されるものの、多重項基底状態が期待できるのは、(スピン整列に働く)交換相互作用が生じる Non-disjoint 型である(0-\*結合ルール)<sup>2)</sup>。これは、ネットワークを介して NBMO が\* 0 方向へにじみ出ることによってラジカル間に交換相互作用が生じるためである。我々はスピン整列に働く交換相互作用 K<sub>ij</sub> (交換積分; i, j は NBMO の番号)を MO 係数だけから評価できるよう近似し、L<sub>ij</sub> と定義した(右式)。L<sub>ij</sub> 値は NBMO 間の同じ原子上の MO 係数の重なりに依存し、ユニット外へ NBMO がにじみ出ることによって大きな値を持つ。例えば、図1の二つの分子に対して計算を行うと(表1参照)、多重項安定性を E(L-H)=E(Low spin)-E(High spin)と定義したとき、小さな L<sub>ij</sub> 値を示す Disjoint 型2では E(L-H)がほとんどゼロであるのに対して、比較的大きな L<sub>ij</sub> 値を持つ Non-disjoint 型3は大きな E(L-H)を示している。L<sub>ij</sub> 値はヒュッケル法でも簡単に見積もることができるため、多重項安定性 E(L-H)の簡便な予測ができる。(序文で示した 共役系超高スピンポリマー1もラジカルユニットに分解可能であり、0-\*ルールで説明できる系である。)

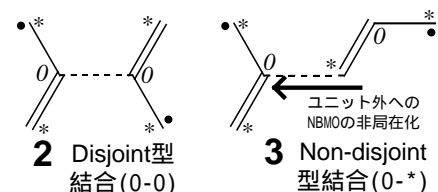


図1 0-\*結合ルール

$$L_{ij} = \sum_r (C_{ir} C_{jr})^2 \propto K_{ij}$$

表1 L<sub>ij</sub> 値と多重項安定性 E(L-H) (ROMP2/ 6-311G)

Model	L <sub>ij</sub>	E(L-H)
Disjoint 2	0.00009	0.006 au
Non-disjoint 3	0.02160	0.062 au

## (b)ab initio CI/MP TS/TB 相互作用解析法

TS/TB 解析法<sup>3)</sup>は、基底関数の軌道指数を人為的に増大させて特定の相互作用をカットし(下図左)、その寄与を定量的に評価できる。積分レベルで相互作用カットを行うため、従来の方法では困難だった電子相関効果や励起状態の解析も可能になった。本解析法の手順(図2)は、(1)通常軌道指数をもつ基底関数(File-1)、および軌道指数を人為的に増大させた基底関数(File-2)を用いて各種積分(AO基底)を計算する。(2)NHOやNBOなど解析対象に合わせて積分の基底変換を行う。(3)各種積分のうち、カットしたい相互作用に対応した行列要素(非対角項)について、通常基底関数で得たもの(File-1)と人為的な基底関数で得たもの(File-2)を置き換える。(4)置換後の積分を用いてSCF計算を行うこと

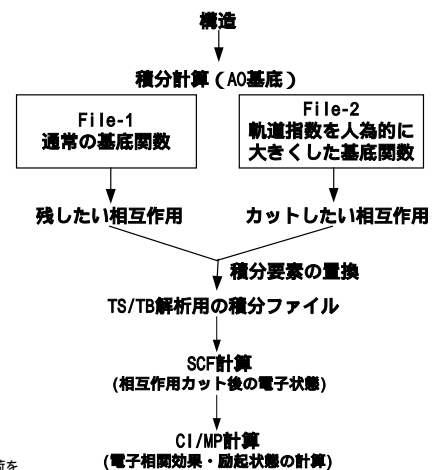
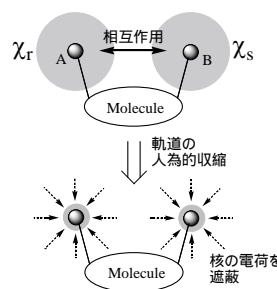


図2 Through-Space/Bond 解析法

で、特定の分子内相互作用をカットした分子の電子状態を得る。このとき、軌道の収縮によって軌道間の重なりによる相互作用がカットされるだけでなく、軌道が原子核上に点電荷を形成して核の正電荷を遮蔽するため、原子間の静電的相互作用もカットされる。(5)CI 法や MP 法との結合により、相互作用カットに対する電子相関の効果を正しく取り込むことができ、励起状態の解析も可能である。本方法は非経験的分子軌道計算プログラム GAMESS に組み込んでいる。

【結果・考察】スピンを整列させるためにはラジカル電子間の弱い相互作用が重要であるが、定量的にラジカル間相互作用の経路を割り出す方法はない。ラジカル間のネットワークを介した相互作用の大きさを定量的に計算するため、電子相関効果の評価も可能な TS/TB 解析法を適用した。図 3 の Non-disjoint 型分子 4 は大きな多重項安定性  $E(L-H)$  を示す分子である(表 2(Full interaction))。表には Hartree-Fock 部分のエネルギー差 ( $E_{HF}$ )と電子相関部分のエネルギー差 ( $E_{corr}$ )も記載した(Low spin を強く安定化させる電子相関効果が、HF レベルでの多重

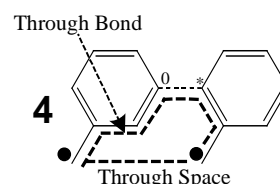


図 3 結合(空間)を介した相互作用経路

表 2 ラジカル間相互作用経路と多重項安定性 (ROMP2/6-311G)

Model 4	$E(L-H)$	$E_{HF}$	$E_{corr}$
Full interaction	0.023 au	0.100	-0.077
Cut-off TS	0.024 au	0.101	-0.077
Cut-off TB	0.004 au	0.194	-0.190

項安定性を打ち消すように働いているのがわかる)。分子 4 に対して、まずはラジカル間の空間を介した相互作用をカットしたところ(Cut-off TS)、 $E(L-H)$ はほとんど変化しなかった。一方で、結合を介した相互作用をカットしたところ(Cut-off TB)、 $E(L-H)$ は、ほぼゼロになった。これは、結合を介した相互作用(ラジカル間の共役ネットワーク)が多重項安定性を生んでいることを意味する。表 2 によれば、結合を介した相互作用をカットした後の多重項安定性の消失は  $E_{corr}$  の大きな減少によるところが大きい。 $E_{corr}$  の詳細を調べたところ、Low Spin 状態の HOMO-LUMO 間の MP2 摂動エネルギー項が  $E_{corr}$  の減少を支配していることもわかった。また、カット後には NBMO が各ユニットのラジカル源に局在化し、 $L_{ij}$  値もカット前に比べて数百分の一に減少していた。逆の見方をすれば、結合を介した相互作用が存在することによって NBMO が非局在化を起し、Low spin にかかる電子相関効果を抑制することで、多重項安定性を保っていると結論できる。

また、モデル分子 5 と 6 (図 4)において、多重項安定性  $E(L-H)$  とラジカル間距離および経路の種類を調べた (ROMP2/6-31G)。どちらのモデルでもラジカル間距離に依存して  $E(L-H)$  が減少しているが、トランス型ネットワーク経路をもつ 5 はシス型経路を含む 6 よりも多重項安定性を保持しやすいことがわかった。(超高スピンポリマー 1 の環状部分にもラジカル間のトランス型ネットワーク経路を確認できる。)

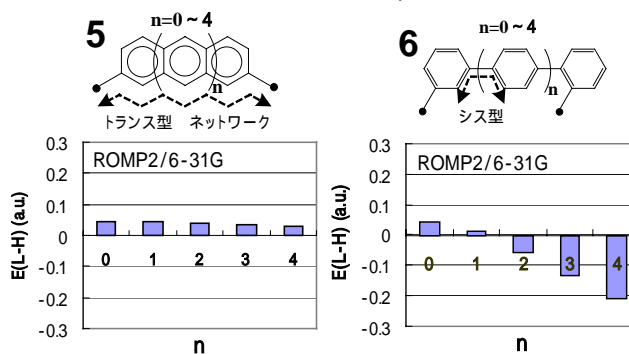


図 4 トランス型経路による多重項安定性の保持

以上のことから、有機強磁性ポリマーの分子設計を効率的に行うためには、まずヒュッケル法レベルで 0- $\pi^*$  結合ルールと  $L_{ij}$  値に基づいてできるだけ多重項安定性を示す分子を設計し(ラジカル間のトランス型ネットワークやヘテロ原子の導入も考慮)、次に Low Spin 状態の HOMO-LUMO 間 MP2 摂動エネルギー項を調べ、最後に電子相関を考慮した高精度 *ab initio* 計算により多重項安定性を確かめるという方法が有効である。さらに、高分子の電子状態を効率的に計算するために当研究グループで別途開発している高分子の理論的重合法(Elongation 法)<sup>4)</sup>によって超高スピンポリマー 1 をはじめとする有機強磁性高分子の計算を行い、その分子設計指針の構築を試みる。

参考文献 1) (a)A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, *Science*, **294**, 1503(2001); (b)H. Nishiide, M. Miyasaka, 高分子, **51(6)**, 453-457(2002). 2) (a)特開平 11 6825, 科学技術振興機構, 今村, 青木; (b)Y. Aoki, A. Imamura, *Int. J. Quantum Chem.*, **74**, 491(1999). 3) (a)A. Imamura, H. Sugiyama, Y. Orimoto, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **74**, 761 (1999); (b)Y. Orimoto and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **92**, 355(2003); (c)特願 2004-049840, 科学技術振興機構, 青木, 折本, 今村. 4) (a)A. Imamura, Y. Aoki and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.*, **95**, 5419(1991); (b)Y. Aoki and A. Imamura, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8432(1992); (c)特願 2001-203456, 科学技術振興機構, 今村, 青木.