

軌道間相互作用解析に基づくスピン分極ワイヤーの設計

(九大院・総理工*, JST, さきがけ**) 折本 裕一*, 青木 百合子*,**

【序】近年、特定のスピン電子を選択的に輸送する量子スピン素子としてスピン分極分子ナノワイヤー(FIG.1)が注目されている[1]。中央のスピン分極ドナーの電子状態は、非制限 Hartree-Fock 表現ではラジカル部分のスピン分極効果とドナー部分による軌道の押し上げ効果によって Next-HOMO(電子)の軌道エネルギーが SOMO(電子)よりも高くなっている。そのため、この素子に電場を与えることで電子の順に電子がワイヤ部に流れ出すようなスピン整流作用が期待されている。しかし、その理論的研究はほとんどなく、分子構造とスピン整流作用の関係性は不明である。本研究では、分子軌道法にもとづき、高分子の理論的重合法(Elongation 法)[2]をスピン分極分子ワイヤの物性予測に適用し、電場下における性質を調べた。また、Through-Space/Bond(TS/TB)相互作用解析法[3]によって分子構造と物性との関係性を調べ、量子スピン素子の機能制御のための理論的分子設計を試みた。

【方法】1. 高分子の理論的重合法(Elongation 法)

電場下でのスピン分極分子ワイヤの電子状態を効率よく計算するため、FIG.1 に示すランダム系高分子の理論的重合法(Elongation 法)[2]を適用した。本方法は、まず出発分子の正準分子軌道(CMO)を計算し、次の段階で攻撃してくる分子Cと相互作用がほとんどない十分に離れたA領域と相互作用するB領域に軌道を局在化させ、それぞれ Frozen-LMO、Active-LMO と呼ばれる局在化分子軌道(LMO)へ変換する。B + C領域(相互作用領域)に対する固有値問題を解き、新たな CMO を得る。軌道の局在化と一定領域の固有値問題を繰り返し、精度を落とさずにランダム系高分子の超効率的な電子状態計算が可能である。

2. *ab initio* CI/MP TS/TB 相互作用解析法

TS/TB 解析法[3]は基底関数のガウス型関数の軌道指数を人為的に増大させる(FIG.2 上)ことによって特定の分子内軌道間相互作用をカットすることで、個々の相互作用について全エネルギーに対する寄与を定量的に見積もることができる。本解析法の手順(FIG.2 下)は、通常の軌道指数をもつ基底関数、および軌道指数を人為的に増大させた基底関数それぞれに対する各種原子軌道基底の積分を計算する。カットしたい相互作用に対応した積分の非対角的要素について、通常の基底関数で得た積分と人為的な基底関数で得た積分を置換する(“積分の merging”)。新たに得た置換後の積分を用いて SCF 計算を行い、特定の軌道間相互作用をカットした状態における分子の電子状態および全エネルギーを得る。このとき、軌道収縮によって軌道間の重なりによる空間的相互作用がカットされると同時に原子核上に収縮した軌道がつくる点電荷によって核電荷が遮蔽され、原子間の静電的相互作用もカットされる。積分レベルで相互作用カットを行うため、CI 法や MP 法との結合によって電子相関効果を正しく取り込みながらカットすることが可能であり、従来では困難だった電子相関効果や励起状態を考慮した解析も可能となった。

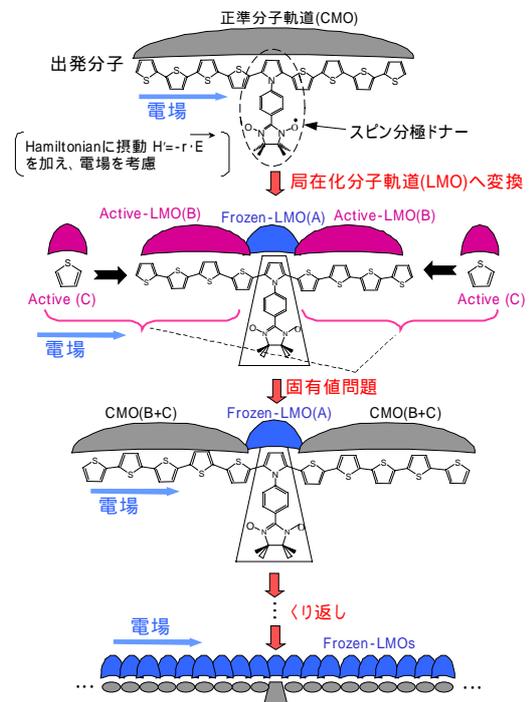


FIG.1 Elongation 法によるピロール系スピン分極分子ワイヤの超効率的電子状態計算

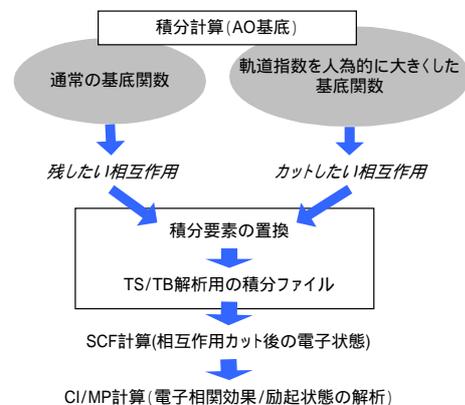
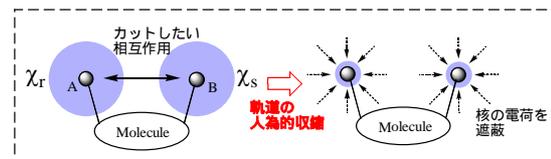


FIG.2 Through-Space/Bond 解析法による相互作用カットの概念(上)と解析手順(下)

【結果と考察】ピロール系スピン分極ドナーに対する半経験的(PM3)及び *ab initio* レベル(UHF/STO-3G, UHF/6-31G(d))での電子状態計算により、実際に N-HOMO()が SOMO()よりエネルギー的に高いことを確認した。また、分子軌道の mixing を調べることで、スピン分極によって生じるラジカル部分の N-HOMO()と N-HOMO()の軌道エネルギーの高さの違いが、ドナー部分との相互作用時に軌道の押し上げ効果に差を生み出しており、全系(スピン分極ドナー)において N-HOMO()が SOMO()よりも高くなっていることが分かった。

次に、スピン分極分子ワイヤの各部分の役割を調べるため、FIG.3(a)のようにスピン分極ドナー部分からラジカル部を取り除いたモデルに対して Elongation 法を適用した(PM3)。グラフには、中央部分の性質が収束するチオフェン環数14個のモデルを用いた。グラフによれば電場の強さに依存して(スピン分極ドナーに対応した)中央部分から近接したチオフェン環数個分にわたって電子が染み出していることが Net charge の変化により分かった。また、この効果がピロール環の性質であることも明らかになった。一方、FIG.3(b)のようにラジカル部分を付加させたところ、中央部分からワイヤ部分に染み出す電子の量は図2(a)のモデルと同程度であったものの、染み出した電子が電場方向(図の左右)に大きく移動することがわかった。TABLE1は、ピロール系スピン分極分子ワイヤにおいて電場の増大とともにワイヤ全体がスピン分極ドナーから染み出した電子によって負に帯電していくことを示している。また、スピン密度を調べたところ、スピン電子がスピン電子よりも多く染み出していることも分かった。電場が強くなるほどスピン電子の割合が高くなっており、スピン整流作用との関係が示唆される。

さらに、スピン分極ドナーの構造と物性の関係性を知るため、ピロール環をピリミジン環に置き換えたピリミジン系スピン分極分子ワイヤについても Elongation 法を適用し、電場依存性を調べた。これによれば、電場によって起こるワイヤ全体の負への帯電の量はピロール系のもとはよく似ていたが、ピリミジン環から流出した電子はワイヤの局所に留まらず、広範囲に非局在化することなど、いくつかの性質の違いが見られた。

このようなスピン分極分子ワイヤにおけるピロール環とピリミジン環の性質の違いや、スピン分極ドナー自体が示す N-HOMO()が SOMO()よりも高いといった特異な電子構造に対して、(分子内相互作用を解析するための)TS/TB 相互作用解析法を適用し、その原因追求を試みる。結果の詳細は当日発表する。

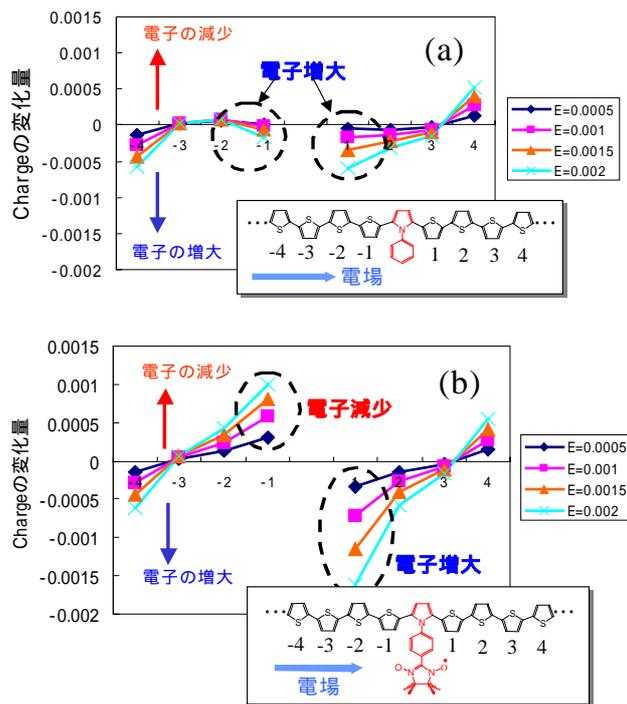
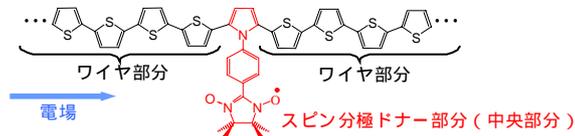


FIG.3 電場によるスピン分極ドナーからワイヤ部分への電子の染み出し、および電場方向への移動(PM3)。[グラフの凡例は電場の強さ(au 単位)。横軸はチオフェン環の位置を示し、グラフ中のプロットはチオフェン環中の各原子上の Net charge の合計である]

TABLE1 ワイヤ全体の電荷(Net charge)と、スピン電子の割合(%)の電場依存性 (PM3)。[電場なしの状態との差を示している]

電場 (in a.u.)	0.005	0.0010	0.0015	0.0020
Net charge	-0.00005	-0.00023	-0.00054	-0.00099
スピン	45.6%	28.10%	27.90%	25.50%
スピン	54.4%	71.90%	72.10%	74.50%



【参考文献】 [1] T. Sugawara, et al., Internet Electron. J. Mol. Des., **2**, 112 (2003). [2] (a) A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, J. Chem. Phys., **95**, 5419 (1991); (b) F. L. Gu, Y. Aoki, J. Korchowicz, A. Imamura, and B. Kirtman, J. Chem. Phys., **121**, 10385 (2004); (c) 特願 2004-279278, 青木他; (d) 特願 2004-279315, 青木他; (e) J. Korchowicz, F. L. Gu, A. Imamura, B. Kirtman, and Y. Aoki, Int. J. Quantum Chem., **102**, 785(2005); (f) J. Korchowicz, F. L. Gu, and Y. Aoki, Int. J. Quantum Chem., in press, 2005; (g) J. Korchowicz, F. L. Gu, and Y. Aoki, Journal Chemical Modeling in Science and Engineering, in press., 2005. [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, 青木他; (d) Y. Orimoto, K. Naka and Y. Aoki, Int. J. Quantum Chem., in press.; (e) Y. Orimoto, K. Naka, K. Takeda and Y. Aoki, Org. Biomol. Chem., **3**, 2244(2005).