

有機強磁性高分子のスピン整列機構の量子化学的解明と設計

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

【序】近年、純有機磁石の実用化に向けて実験および理論計算の双方から有機分子における強磁性メカニズムの解明や高温での強磁性発現のための分子設計が盛んに行われている。ラジカル電子のスピンが整列した物質の設計指針は大きく二つに分けられ、一つは比較的小さなラジカル分子をスタックさせてラジカル結晶をつくる方法であるが、強磁性体への転移温度が低いため現時点では実用化が難しい。それに対して、非ケクレ構造を用いてスピンを整列させる 共役系ラジカルポリマーでは理論的には高温での磁性体への転移が予想されており、実際に数千を超えるスピン量子数を発現する超高スピンポリマーも合成されている[1]。このような強磁性分子の設計には経験的に得られたルールが主に用いられているが、スピン整列機構自体が未だ明確になっておらず、完成された一般則は確立していない。我々は分子軌道法という立場からスピン整列のための一般則の確立を目指しており、以前、交互炭化水素系と一部のヘテロ系についてヒュッケル法を用いた理論的なルールを提唱し、縮退したNBMO(非結合性軌道)間のmixingに基づいて多重項安定性を簡便に予測するための L_{ij} 値を開発した[2]。今回、比較的小さな分子に対して有効性が確かめられた、これらの一般則をポリマー系の強磁性予測に適用した結果、特定の系に対して多重項安定性の定式化に成功した。また、定量的な軌道間相互作用解析のためのThrough-Space/Bond(TS/TB)解析法[3]によってラジカル間の相互作用経路と多重項安定性の関係を明らかにした。

【理論】 0-*結合ルール … 我々が提唱する一般則[2]では、NBMOを持つラジカル分子を1ユニットとして、ユニット間の結合様式にルールを設けて多重項安定性を持つ分子を設計する。NBMOにおいて軌道係数がある原子を星組原子(*), 係数の無い原子を非星組原子(0)とすると、2つのラジカル分子の結合のさせ方は、0-0で結合させる場合と0-*で結合させる場合の二つがある(FIG.1 モデル1)。両者とも二つあるNBMOが保存され、縮重する(我々はこの理由をヒュッケル法の枠内で証明した)。しかし、0-0結合では係数のない部分同士での結合であるため、二つのNBMOが各ユニット内に閉じ込められる”Disjoint型”である一方、0-*結合ではネットワークを介してNBMOが* 0方向へにじみ出ることが可能な”Non-disjoint型”である。このうち、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0-*結合のNon-disjoint型である(これを0-*結合ルールと呼んでいる)。

多重項安定性の予測法(L_{ij} 値) … 我々はスピン整列に働く交換相互作用に対応した K_{ij} (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、NBMOのmixingを表す L_{ij} を定義した($L_{ij} = \sum_r (C_{ir} C_{jr})^2$)[2]。 L_{ij} 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、多重項安定性の簡便な予測が可能である。FIG.1 下表にモデル1に対する L_{ij} 値と $E(L-H) = E(\text{Low spin}) - E(\text{High spin})$ で定義される多重項安定性の関係を示した(ROMP2/6-311G)。小さな L_{ij} 値を示す0-0結合では $E(L-H)$ がほとんどゼロであるのに対し、比較的大きな L_{ij} 値を持つ0-*結合では大きな $E(L-H)$ を示しており、よい対応関係がみられる。

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することで、その寄与を定量的に評価する(FIG.2)。本解析法の手順をまとめると、(1)通常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を用いて各種原子軌道基底の積分を計算する。(2)カットしたい相互作用に対応した積分の非対角項要素について、通常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き換える。(3)置換後の積分を用いてSCF計算を行うことで、特定の分子内相互作用をカットした状態における分子の電子状態を得られる。軌道収縮によって軌道間の重

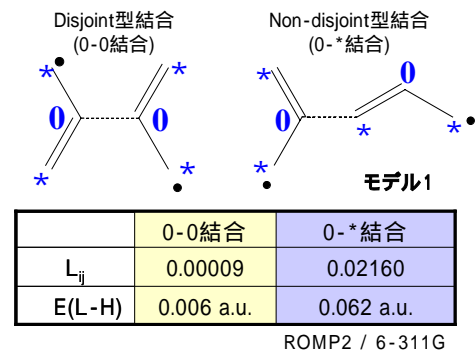
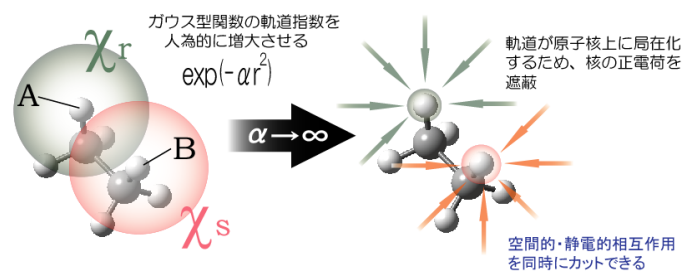
FIG. 1 L_{ij} 値による多重項安定性の予測

FIG. 2 Through-Space/Bond 解析法

なりによる相互作用がカットされるだけでなく、原子核上に収縮した軌道による核電荷の遮蔽効果によって、原子間の静電的相互作用もカットされる。(4)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である。

【結果・考察】 A. 多重項安定性の定式化によるポリマー系の強磁性予測 0-*結合ルールや L_{ij} 値(NBMOのmixing)による強磁性予測法をポリマー系に適用していくためには、多重項安定性をラジカル数(N)の関数として定式化できると便利である。FIG.3 に示すような 0-*結合ルールを満足するベンジルラジカルからなる擬一次元ポリマー系では、そのNBMOが比較的狭い領域に局在化した形で書けることがわかった。具体的には、ラジカル中心から、それに隣接したベンゼン環にだけ軌道を広げた軌道を考慮すればよく、ベンゼン環一つ分(青い丸)、二つ分(赤い楕円)、三つ分(緑の三角)に広がった三種類の形をしたNBMOが存在する(FIG.3)。これら三種のNBMO係数はNBMO則から簡単に算出される。擬一次的に伸びていくこれらのモデルにおいてはNBMOのmixingはラジカル数Nの関数として表現可能であり、その結果をFIG.4 左グラフに示した。グラフから、モデル2 < 3 < 4の順に多重項が安定であることを予測しており、実際に量子化学計算によって得た多重項安定性 $E(L-H)$ の順(FIG.4 右グラフ)と定性的によく一致することがわかった。

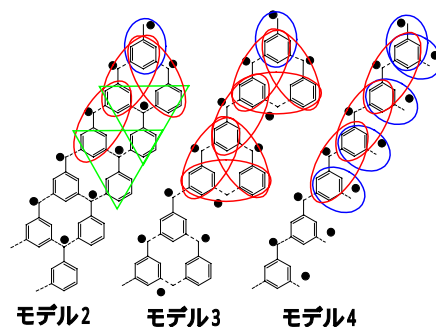


FIG.3 擬一次元ラジカルポリマー

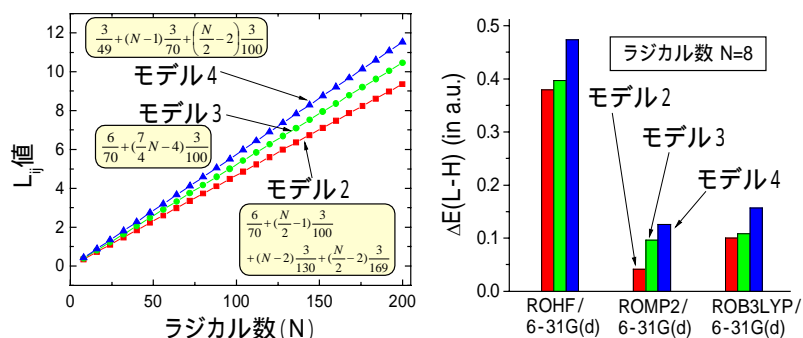


FIG.4 定式化による強磁性予測(左)と多重項安定性(右)

B. ラジカル間の相互作用経路と多重項安定性の解析 スピンを整列させるにはラジカル電子間の交換相互作用が重要であるが、このようなラジカル間相互作用の経路を定量的に割り出す方法はなかった。そこで今回、TS/TB解析法をこの問題に適用した(ROMP2/6-311G)。FIG.5 の 0-*結合型モデル5は多重項安定性を示す分子である(FIG.5 右表"FULL(Full interaction)"参照)。表ではさらに多重項安定性 $E(L-H)$ をHartree-Fock部分 $E_{HF}(L-H)$ と電子相関部分 $E_{corr}(L-H)$ に分割した。これにより、Low spinを強く安定化させる電子相関効果がHFレベルでの多重項安定性を打ち消すように働いていることがわかった。次に、ラジカル間相互作用経路をつきとめるため、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、 $E(L-H)$ はほとんど変化しなかった。一方、結合を介した相互作用をカットしたところ、 $E(L-H)$ は、ほぼゼロになった(グラフ中"TBカット後")。これは、ラジカル間の結合を介した 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。グラフによれば、"TBカット後"の多重項安定性の消失は"変化量"に示すように $E_{corr}(L-H)$ の大きな減少によるところが大きい。そこで $E_{corr}(L-H)$ 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 $E_{corr}(L-H)$ の減少を支配していることがわかった。"TBカット後"ではNBMOが各ユニットのラジカル中心に局在化し、 L_{ij} 値もカット前に比べて数百分の一に減少していることが明らかになった。これにより、結合を介した 共役ネットワークがNBMOを非局在化させ、Low spinにかかる電子相関効果を軽減させる役割を持っており、その結果、モデル5が多重項安定性を保っていると結論できる。

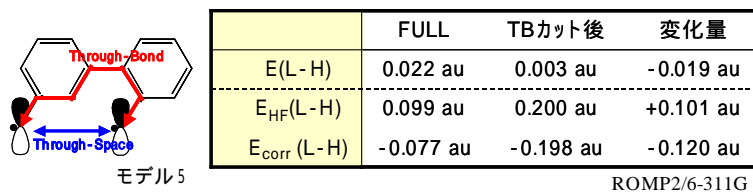


FIG.5 ラジカル間の相互作用経路(左)とその多重項安定性との関係(右)

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; (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).