

有機ラジカルスピンの気体吸蔵錯体中での整列制御及び磁
氣的相互作用の理論的研究

(阪大院理・横浜市大院理・神奈川大理) ○川上貴資・高見澤聡・
北河康隆・谷口岳志・奥村光隆・森和亮・山口兆

【序】我々は、以前より気体吸蔵錯体に関して研究を行ってきた。また、その吸蔵気体として磁性分子を利用することによる、磁性スピンの整列制御の可能性についても提案してきた。このような取扱いは、有機ラジカルスピンの整列制御の新たな可能性を示すものであり、新奇の磁性体・伝導体に寄与できると期待される。特に本講演では、理論的なアプローチを中心に行い、量子化学計算とモンテカルロシミュレーションに基づく、研究結果を報告する。

【理論計算】まず、既に我々は日本化学会春季年会(2000年3月)にて、結晶内に一次元的空洞をもつZn(BDC)錯体に関して、 $S=1$ のラジカルスピンを有する酸素分子をその空洞内に吸蔵させた場合の、理論的考察を発表した[1]。これに関して、簡単に解説しておく。

森らによって報告された、ジカルボン酸のCu錯体への可逆的な気体吸蔵現象は、吸蔵の能力を有するナノポーラスな集積型金属錯体(図1A)のはしりである。現在では、多数の研究者によって非常に興味深い物質系が発見され、急速な展開が行われていることは周知である。特に、森らが最初に発見した錯体(Cu-trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid)(1)に関しては、吸蔵気体として酸素分子(O_2)やニトロキッド(NO)を採用し、特異な磁性発現の可能性を期待して実験が行われてきた。しかしながら、この物質に関しては、おおまかな結晶構造が得られているにとどまっていた(図1B)。一方、Yaghiらが報告したジカルボン酸のZn錯体(Zn(BDC)(BDC=1,4-benzenedicarboxylate))(2)では、詳細な結晶構造が得られており(図1C)、また、Cu錯体との構造の類似性も確認されていた。

理論的アプローチとしては、これら一次元的空洞をもつ錯体へ、最も安定で簡単なスピン源である酸素分子($S=1$)をその空洞内に吸蔵させ、一次元的配列の実現をした場合、どのようになるか研究した(例えばハルダンギャップ)。まず量子化学計算を用いて各原子上の電荷密度を計算し、その結果を用いて、モンテカルロ法に基づく吸蔵シミュレーションを行い、圧力依存性・温度依存性を調べた。例えば、吸蔵分子の質量分布をプロットしたcloudからは、 O_2 分子の一次元配向が期待できた。さらに、量子化学的計算手法を実行して、その分子間の有効交換積分値(J)を求めた。また、今後の参照となるべく全ての酸素分子間の配置を網羅する計算を行い、全てのエネルギーポテンシャルと磁性的相互作用を図示した。以上に関しては、北川らによる粉末X線解析(Spring-8)による O_2 分子の報告がされており、非常に興味深い[2]。

現在までの我々の成果の一例として、 $[Rh(II)_2(bza)_4(py_z)]_n$ (3)等での酸素分子の配列が高見澤らにより実験的により詳しく報告された(分子構造総合討論会(2004年9月)等)[3]。本講演では、理論的により詳しく考察した結果を報告する。この結晶は、温度変化や気体吸蔵の有無により結晶構造の相転移を起こすことが特異である。つまり、室温(298K)にて空構造(Monoclinic)は気体を吸蔵することで包接構造(Triclinic)へと変化する。吸蔵気体としては二酸化炭素(CO_2)分子や O_2 分子等で、詳細に構造・吸蔵量・磁化率等が測定されている。特に O_2 の場合に、298K, 90K, 77K, 10Kなどの各点で報告があるが、最も注目すべきは、温度の低下により酸素分子の空間的な運動が押さえられ、錯体内に位置と方向が固定された状態

でとどまる可能性がある。高見澤らはこの錯体が単結晶であることを利用して、単結晶のX線構造解析を行い、酸素原子の位置を確定した。図2は10Kでの3*3*3セルでの描画であり、酸素分子が見られる。

今回の計算は、基本的に物質2に行った方法と同様に行った。まず、シミュレーションの前提条件となる電荷密度の算出は、まずは10Kの座標から図3の分子を抜き出し、UHF, UB3LYP法にて行った。その結果、共通して、Rh2上に正電荷、bza上に負電荷、pyz上に小さな正電荷が認められた。ここで、以前でのZn²⁺は非磁性であるがRh²⁺は磁性d電子を持つため、スピン状態を考慮し慎重に算出した。また、Force Fieldの算定を行い、これを用いてモンテカルロ法を実行し、O₂分子の吸蔵シミュレーションを行った。その結果、吸蔵分子の質量分布をプロットしたcloudとして図4を得た。これは図2の実験を再現している。異なるアプローチとして、結晶内でのO₂分子の最安定配向を計算するために、分子3で囲まれた領域にてエネルギーに安定点を量子化学計算にて探索した。当日の講演では、より詳細な結果を報告する。

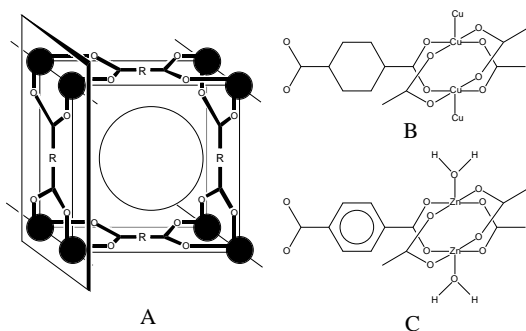


図1 以前のナノポラス錯体 1, 2

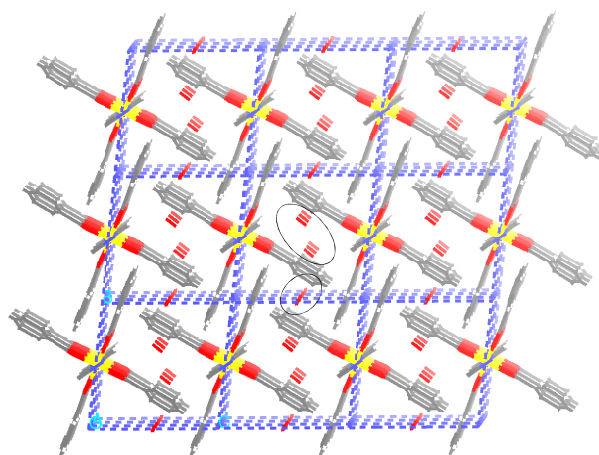


図2 錯体3の3*3*3セルとO₂ (実験: 10K)

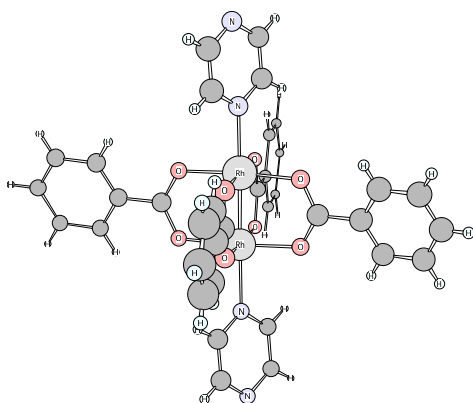


図3 [Rh(II)₂(bza)₄(pyz)] 分子

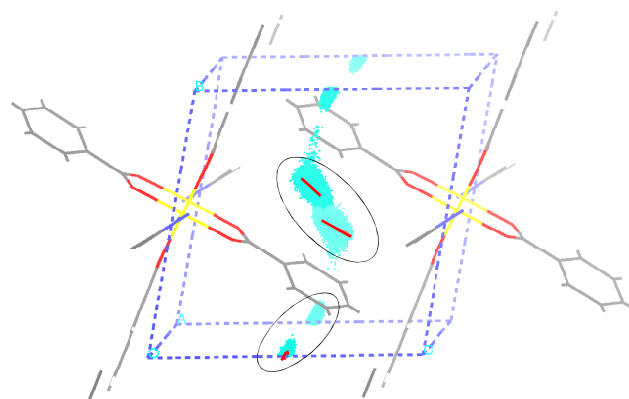


図4 O₂の質量分布の計算結果 (77K, 101.325kPa) とスナップショット

[1] Theoretical studies on radical spin arrangements in the cavity of nanoporous complexes, T. Kawakami, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **215-220**, 343 (2000); *Polyhedron*, **20**, 1197 (2001); "Organometallic Conjugation --- Structure, Reactions and Functions of d-d and d-pi conjugated systems ---" A. Nakamura, et al. Eds., (Kodansha Springer, 2002).

[2] Formation of a one-dimensional array of oxygen in a microporous metal-organic solid., R. Kitaura, et al., *Science*, **298**, 2358 (2002).

[3] Single crystal adsorbents: new observation field for light aggregates, S. Takamizawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1368 (2004); Construction of oxygen inclusion solid using copper(II) benzoate-pyrazine, S. Takamizawa, et al., *Cryst. Eng. Comm.*, **6**, 197 (2004).