

Ab initio 法による Rajca 型ラダーポリマーの高スピン安定性解析と機能設計

(九大院・総理工*, 九大・高等研**, JST・さきがけ***) 鬼塚翔平*, 折本裕一**,

Gu Feng Long*, 青木百合子*,***

[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両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。実際 A. Rajca らにより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指針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 0 - * 結合ルールを提唱し、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、これらの一般則を Rajca 型のような巨大分子に応用するため Ab initio Elongation 法[3]による超効率的電子状態計算を用いることで、高スピン安定性、特にそのラダー構造及びポリマー鎖長依存性について解析を行った。

[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) とするとき、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 2 つがある。両者とも 2 つの NBMO が保存され、エネルギー準位が縮重する(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の結合であるため、2 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。そのうち多重項基底状態が期待できるのは、NBMO の mixing に起因してスピン整列に働く交換相互作用が期待できる Non-disjoint 型の 0 - * 結合である(これを 0 - * 結合ルールと呼ぶ)。

多重項安定性の予測法 (L_{ij} 値)・・・我々は NBMO の mixing を簡便に評価するために L_{ij} を次のように定義した[2]。

$$L_{ij} = \sum (C_{ir} C_{jr})^2 \quad (i, j \text{ は NBMO の番号}, r \text{ は AO})$$

この L_{ij} はスピン整列に働く交換相互作用 K_{ij} (交換積分)

$$K_{ij} = \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u C_{ir} C_{js} C_{it} C_{ju} (rs|tu) \quad L_{ij} \propto K_{ij}$$

に比例し、二電子積分の一中心項である $(rr|rr)$ の係数部分に対応する。また MO 係数だけから評価できる量であるためヒュッケル法でも簡単に見積もることができ、多重項安定性

$$E_1 - E_3 = 2K_{ij}$$

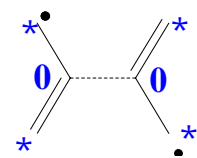
の簡便な予測が可能である。また縮重している NBMO 間のユニタリ変換の自由度より、実際には $\partial L_{ij} / \partial \theta = 0$ を満たす で変換された NBMO を用いる。このとき NBMO 間の最小の mixing が求まり、これを L_{ij}^{\min} と定義する。また、電子相関効果は低重項を主に安定化させるため、HF レベルにおいてできるだけ L_{ij}^{\min} の大きい多重項安定な分子設計することが新規な強磁性分子の探索に結びつく。

[結果・考察] A. L_{ij} 値の信頼性・・・ Table 1 に Fig. 1 の 0 - 0 結合モデル及び 0 - * 結合モデルに対する L_{ij}^{\min} 値と、低スピン状態と高スピン状態のエネルギー差、つまり $E(L-H) = E(\text{Low spin}) - E(\text{High spin})$ 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}^{\min} 値を示す 0 - 0 結合では $E(L-H)$ がほとんど 0 であるのに対し、比較的大きな値 L_{ij}^{\min} を持つ

0 - * 結合では大きな $E(L-H)$ を示しており、 L_{ij}^{\min} と多重項安定性の間により対応関係がみられる。またヒュッケル法における L_{ij}^{\min} 値ともよい対応関係がみられる。

	0 - 0 結合モデル	0 - * 結合モデル
L_{ij}^{\min} (ROMP2/6-311G)	0.00009	0.02160
L_{ij}^{\min} (HMO)	0.00000	0.10000
$E(L-H)$ (ROMP2/6-311G)	0.006 A.U.	0.062 A.U.

(0 0 結合モデル)



(0 * 結合モデル)

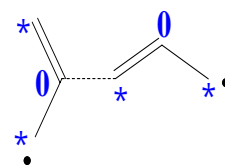


Fig. 1. Allyl radical

B. Rajca 型超高スピンポリマーへの応用・・・下図(Fig. 2)の Rajca 型ポリマーモデルについて L_{ij} 値を解析した。簡単のため Hueckel レベルで計算を行った。ラダー構造による効果を解析するためにラダー構造をカットする(Fig. 2 上図)。ヒュッケル法の枠内ではラダー構造のカットにより NBMO のしみだしができないため、 L_{ij} 値は小さくなり多重項安定性が低くなる傾向がみられる(Table 2)。また L_{ij}^{\min} への寄与は cut 前が平均するとラジカル 1 つ当たり 0.0246 であり、cut 後が 0.0183 であるので、ラダー構造が多重項安定性に対して有利に働くように思える。次に相互作用あたりの L_{ij} 値への寄与を考える。第二近接ラジカルまでの相互作用が大きいので、第二近接ラジカルまでの相互作用を勘定に入れる。cut 前が 0.0185 であり、cut 後が 0.0219 である。これはラダー化により多重項安定性に対して不利に働いているようにも思える。しかしラダー構造により相互作用の数が増えるのでラジカル当りではラダー化が有利になる。結論としてはラダー構造を持つほうが多重項安定性に有利に働く可能性があると考えられる。

さらにより巨大な系に対して Elongation 法を適用し、ab initio 法レベルでの多重項安定性と L_{ij} 値の関係を調べ、高スピンポリマー設計の指針提案としての本手法の有効性を報告する。

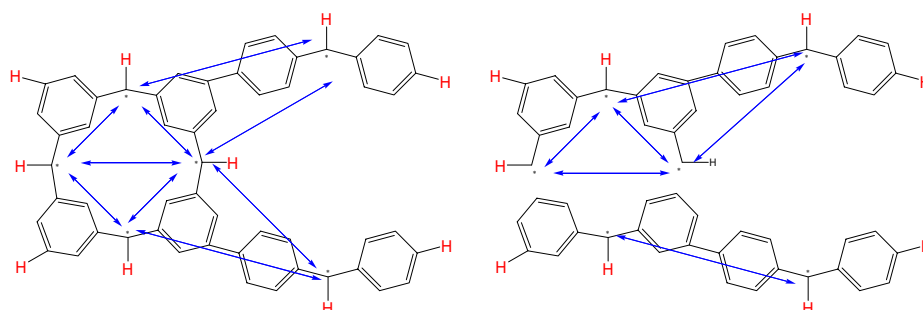


Fig. 2. Rajca 型ポリマーモデル

	Before cut	After cut	Before-After
L_{ij}^{\min} (HMO)	0.1476	0.1095	0.0381
L_{ij}^{\min} per radical	0.0246	0.0183	0.0063
L_{ij}^{\min} per interaction	0.0164	0.0183	-0.0035

参考文献

- [1] A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, Science, 294, 1503(2001)
- [2] Y. Aoki, A. Imamura, Int. J. Quantum Chem., 74, 491(1991) . 特開平 11 - 6825 青木, 今村
「有機高分子化合物の強磁性を予測する方法」
- [3] A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, J. Chem. Phys., 95, 5419(1991)