

3P020

気体吸蔵錯体中のホスト金属錯体とゲスト磁性分子 に関する理論的研究

(阪大院理¹・横市大院理²・神奈川大理³)

○川上貴資¹・高見澤聡²・北河康隆¹・竹中麻朗¹・西村洋平¹・
奥村光隆¹・森和亮³・山口兆¹

【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 [1]。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、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。

本講演では特に、気体吸蔵に際して、一次元的細孔をもつ金属錯体を対象として、これを「ホスト金属錯体」とする。吸蔵する磁性分子としては、酸素分子 ($S=1$ の安定スピン源) を採用し、そのスピン整列制御の可能性について報告する。これが「ゲスト磁性分子」となる。磁性発現を考える時、これらホスト金属錯体とゲスト磁性分子の両者は共に重要な役割を行っており、これらを理論的に解析した。

【構造】高見澤・森らの実験によって報告されている一連の気体吸蔵金属錯体のうち、特に Rh とモノカルボン酸からなる $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ (1) と $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(2\text{-mpyz})]_n$ (2) 等は、特に興味深い (高見澤らが既に詳細に報告している) [2]。これらは酸素分子を吸蔵した状態での単結晶X線回折による構造解析が成功している。その結果、吸蔵気体の有無やその分子種の差異、または温度変化により、その結晶系が変化することが判明している。特に低温になると、細孔内に吸蔵された酸素分子の運動が押さえられ、その位置と配向も正確に決定されている。その結果、酸素分子の一次元的配列やクラスター構造が判明している。また、気体吸蔵能も温度変化や圧力変化の関数として測定されており、可逆的なゲスト分子の出入りが確認されている。磁気的挙動に関しても、磁化測定による結果が報告されており、60K付近での特異性が見られる。以上の実験に関しては、SPring-8による粉末X線構造解析により北川 (京大院工) らによっても、異なる金属錯体に於いて報告されている [3]。

結晶 1 に関しては、室温 (298K) での空構造 (Monoclinic) が気体を吸蔵することで包接構造 (Triclinic) へと変化する。また、結晶 2 に関しては、酸素分子を吸蔵したままの状態でも、その温度変化により結晶系が転移し、10K と 190K では Monoclinic であり、その中間の 90K では Triclinic である。本研究ではこれらの構造を使用した。

以下では、吸蔵シミュレーション等を分子動力学法で行うのであるが、採用する各種パラメータ等の決定に量子化学計算を適用する。そこで、そのユニットとなる構造として図1の分子 ($\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})_2$) とその 2-mpyz 置換分子を用いる。これは図2に示した各結晶でのユニットの比較から、相互に良く類似していることが分かる。

【理論計算】ユニット分子に対する量子化学計算では、電荷密度等の算出を行った。その結果、Rh 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。また、磁性を研究するために、このホスト金属錯体に関するスピン密度の算出も行った。Rh²⁺ は磁性 d 電子を持つので、磁性スピン源となる可能性があるが、計算の結果より、Rh 原子の 2 核で、非常に強い

シングレット状態 (つまり閉殻構造) が安定になり、スピンは生じなかった。以上は、UHF・UB3LYP法にて行った。

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、酸素分子の吸蔵シミュレーションを行った。その結果、吸蔵分子の重心分布は実験をよく再現した (図3)。つまり、細孔内での吸蔵された酸素分子の「位置」に関して理論的に説明できた。

加えて、吸蔵された酸素分子の「配向」にも着目するために、酸素分子が存在できる空間領域内での、酸素分子の最安定配向を計算した。この結果、ホスト金属錯体のモノカルボン酸のフェニル基が、重要な役割を果たしていることが判明した。

吸蔵された酸素分子は、相互に連なることで磁気構造を形成する可能性がある。例えば、結晶系がTriclinicかMonoclinicかにより、それぞれ酸素分子の3量体クラスターの1次元あるいは2次元構造を形成する。これらを量子化学計算により磁氣的相互作用パラメータ、つまり有効交換積分値 (J) として算出した。しかしながら、その値は高々数 cm^{-1} であり、実験による磁気測定の結果を十分に説明できない。これについては、ゲスト側だけでなくホスト側による磁性の可能性も含めて解析する。またスピンシミュレーションを行い系全体の挙動も解析した。

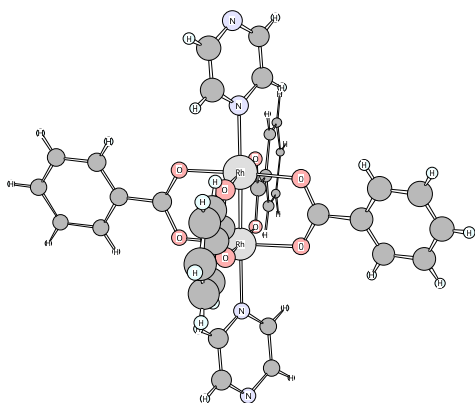


図1 Rh (II)₂ (bza)₄ (pyz)₂ 分子

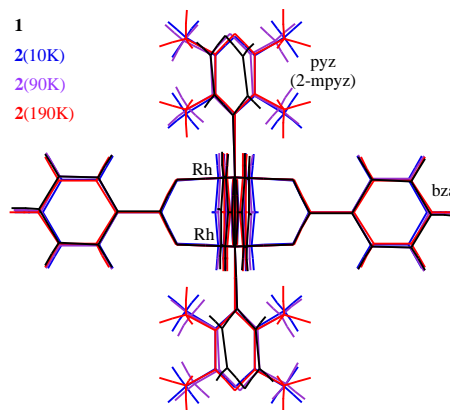


図2 ユニット分子の構造の比較

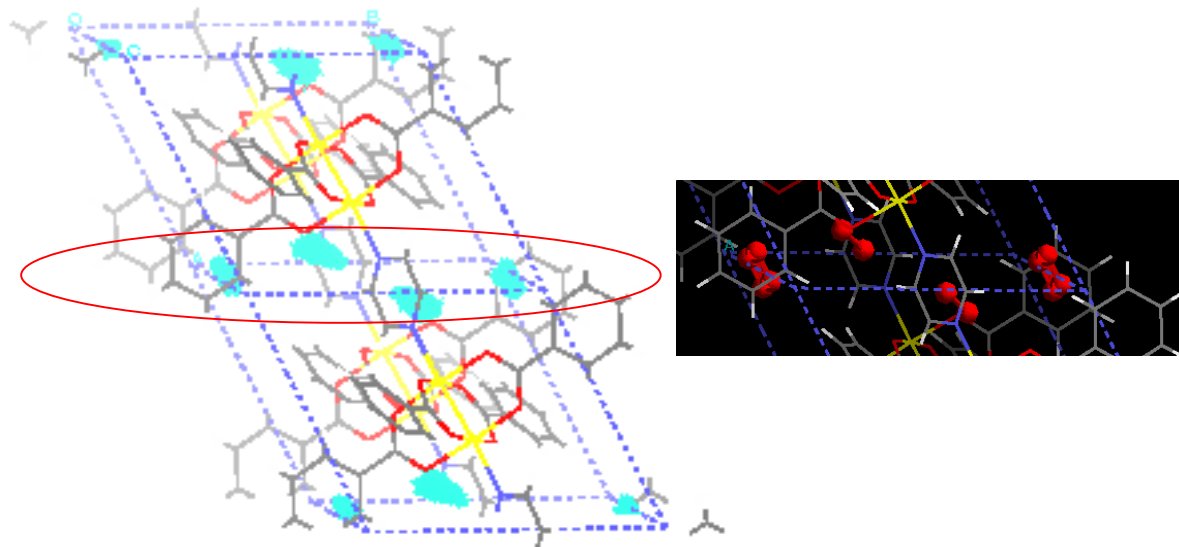


図3 酸素分子の重心分布の計算結果と実験結果

[1] 川上貴資, 高見澤聡, 森和亮, 山口兆, *固体物理*, 41 (2006) 85. 及びその引用論文

[2] S. Takamizawa, E. Nakata and T. Akatsuka, *Angew. Chem.*, 45 (2006) 2216. 及びその引用論文

[3] R. Kitaura, S. Kitagawa, et al., *Science* 298 (2002) 2358; 北川進, *化学と工業*, 50 (2006) 20; 松田亮太郎, 北川進, *化学*, 61 (2) (2006) 33.