

p-20 ヘテロ原子を含む高スピン分子のコンフォメーション変化における磁氣的相互作用の理論的研究

(阪大院理) ○鷹野優・山木大輔・吉岡泰規・山口兆

【序】 炭化水素からなる $\pi$ 共役系での磁氣的相互作用は、非平面性およびラジカル中心の連結様式より推測できることがわかっている。しかし、ヘテロ原子を含む系では磁氣的相互作用が炭化水素からなる系とは逆になる。このような効果は、例えばヘテロ原子が架橋する金属錯体の系において superexchange 相互作用として解釈されている。そこで本研究ではヘテロ原子 (O, S) で架橋した高スピン分子の磁氣的相互作用の仕組みを解明するために、モデルとして dimethylene thioether (Ia), dimethylene ether (IIa), diphenyl thioether 4,4'-dimethylene (Ib), diphenyl ether 4,4'-dimethylene (IIb) [図1] を用い、そのコンフォメーションを変化させ Unrestricted Hartree Fock (UHF) 法, Density Functional Theory (DFT) の UBLYP 法によって 基底関数 4-31G で計算を行い、有効交換積分値 ( $J_{ab}$  値) を算出した。その結果を用いて、磁氣的相互作用や super exchange 相互作用のコンフォメーション依存性について、軌道対称論, スピン分極則, スピン密度分布に基づいて考察を行った。

【計算および結果】 まず、(Ia) と (IIa) のモデルのコンフォメーションを  $0^\circ$  から  $90^\circ$  まで変化させたもの [図2] に対して UHF 法, UBLYP 法を用いて、高スピン状態と低スピン状態の計算を行った。その結果を用いてハイゼンベルグハミルトニアンから有効交換積分値 ( $J_{ab}$  値) を算出した。UBLYP 法の結果を表1に示す。この結果を見ると、コンフォメーション変化が大きくなるにつれて  $J_{ab}$  値は大きくなり、 $90^\circ$  のとき  $J_{ab}$  値は正の値になり強磁性的相互作用を示している。このことから、硫黄や酸素で架橋した高分子スピンの磁氣的相互作用において、その分子のジオメトリーが非常に重要な役割を果たしていることがわかる。また、この時のスピン整列機構は軌道対称論を用いて説明することができる。

(Ia) と (IIa) に関する詳細なデータや考察、また (Ib) と (IIb) の結果や考察に関しては当日報告する予定である。

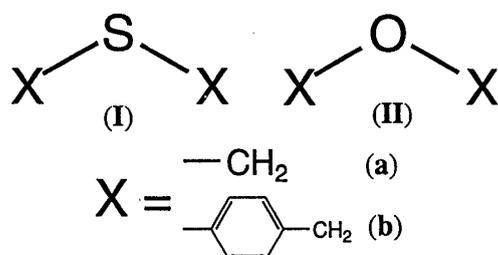


図1. (Ia), (Ib), (IIa), (IIb) の図

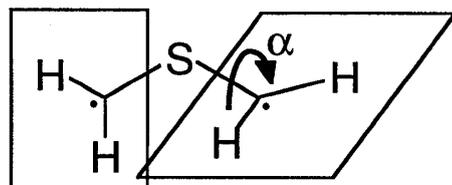


図2. (Ia) のコンフォメーション変化

表1. (Ia), (Ib) の  $J_{ab}$  値 ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Basis: 4-31G) (手法: UBLYP)

$\alpha$ ( $^\circ$ )	(Ia)	(Ib)
0	-2902.5	-2822.4
15	-2785.6	-2699.8
30	-2453.6	-2340.7
45	-1938.5	-1761.7
60	-1251.0	-993.71
75	-395.77	-157.36
90	345.66	306.84