

結合エネルギー密度解析による分子間磁氣的相互作用の解析

○五十幡康弘¹、中井浩巳^{1,2,3,4}

¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

²早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

³JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

⁴京大 ESICB (〒618-8520 京都府京都市西京区京都大学桂 京都大学ローム記念館 316 号室)

【緒言】近年、安定な有機ラジカルやラジカル高分子が多数合成され、その磁氣的性質が注目されている。磁性を制御するためには、分子間の磁氣的相互作用を非局在化した不対電子のスピンの相互作用として捉え、その詳細を理解することが有益である。本研究では、最も基本的なラジカル二量体におけるスピン間相互作用を、結合エネルギー密度解析(Bond-EDA)[1]を用いて解析する。Bond-EDAは、量子化学計算で得られた全エネルギーを原子および原子間の寄与に分割する手法である。スピンカップリング定数に対して Bond-EDAを適用することで、分子間の磁氣的相互作用に関する知見を得ることを目的とする。

【理論】分子間の磁氣的相互作用を表す指標として、Heisenberg ハミルトニアンにおけるスピンカップリング定数 J が挙げられる。量子化学計算による J 値の見積りには、以下に示す山口の式を使用することが一般的である。

$$J = \frac{E^{\text{LS}} - E^{\text{HS}}}{\langle S^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle S^2 \rangle^{\text{LS}}}$$

E は全電子エネルギーであり、LS, HS は低スピン、高スピンを意味する。 E^{LS} , E^{HS} の双方に Bond-EDA を適用することにより、 J 値を原子および原子対の寄与に分割可能である。

【結果】ニトロキシドラジカルとその二量体について、LC-BOP 汎関数と 6-31G(d,p)基底を用いた UDFT 計算を行った。モノマーの Mulliken スピン密度は、酸素原子は 0.634、窒素原子は 0.396 である。Fig. 1 における垂直方向の座標 R_z を 3.4 Å に固定し、 R_x を変化させたときの原子対ごとの J 値を Fig. 2 に示す。 R_x が 0 に近い領域ではスピン間相互作用は全体として反強磁性的であるが、それは 2 つの分子間 O-N 原子対に由来することがわかる。一方、O-O, O-N 相互作用は強磁性的と評価された。 $R_x = 2.0$ Å では各相互作用の符号は逆転しており、O-O 相互作用における負の J 値は酸素原子間の共有結合形成に対応している。全体の J 値が正となる中間領域では、局所的相互作用は正負が変わる領域となっている。これらの結果は先行研究[2]の分子軌道に基づく解釈の正しさを支持するものである。

[1] H. Nakai and Y. Kikuchi, *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 317 (2005).

[2] T. Kawakami et al., *Chem. Phys. Lett.* **235**, 414 (1995).

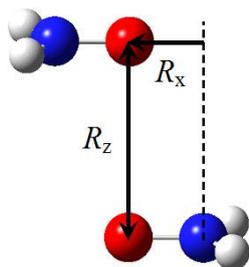


Fig. 1. Geometry of nitroxide radical dimer.

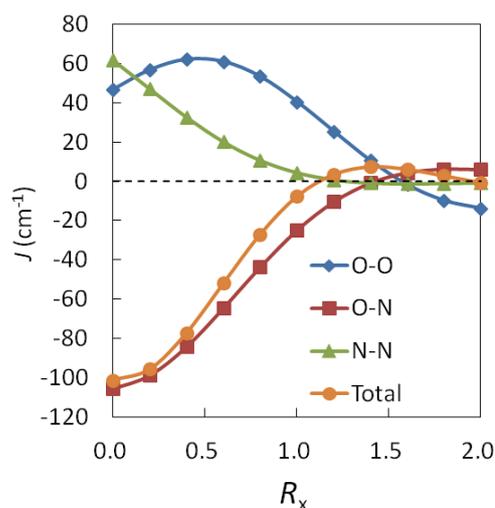


Fig. 2. Atom-atom and total magnetic coupling constants of nitroxide radical dimer at $R_z = 3.4$ Å.