

課題名 (タイトル) :

機能性ラジカル分子の電子状態の解明

利用者氏名 : ○草本 哲郎

所属 : 加藤分子物性研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

ラジカル分子は、不対電子に基づく伝導性、磁性、非線形光学特性、および化学反応性を示し、多機能性分子として注目されている。私は新奇な物理物性を示すラジカル分子を創製し、その物性発現のメカニズムを解明する研究を行っている。ラジカル分子が示す様々な物理物性は、分子の電子状態に起因している。すなわちラジカル分子の物性を理解するためには、分子の電子状態を正確に理解することが重要である。本課題は、伝導性や磁性、光機能性を示すラジカル分子の電子状態や、ラジカル分子間、もしくはラジカル—常磁性イオン間に働く磁気相互作用を分子軌道計算により調べることで、機能性ラジカル分子の構造—物性—電子状態を統一的に理解することを目的とする。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian09 を用いて、我々が最近合成したトリチルラジカル誘導体 PyBTM の電子状態を計算した。PyBTM と常磁性遷移金属イオン Cu(II) からなるモデル錯体について分子軌道計算を行い、PyBTM と Cu(II) イオン間に働く磁気相互作用を見積もった。

3. 結果

DFT 法による分子軌道計算の結果、PyBTM のスピン密度は主に中心の炭素原子上にあるものの、その炭素原子に結合している 3 つの芳香環上にも分布していることが示唆された。特に、ピリジン間の窒素原子上にも有意なスピン密度が存在していることが予想された。これは、PyBTM が窒素原子を介して常磁性イオンに配位結合した際に、PyBTM と常磁性イオン上のスピンとの間に有意な交換相互作用が働くことを示唆している。そこで PyBTM が常磁性遷移金属イオン Cu(II) に配位

したモデル錯体について、スピン間に働く交換相互作用を broken symmetry 法により算出した。その結果、PyBTM と Cu(II) のスピン間には $J_{\text{KB}} = 40 \text{ K}$ 程度の強磁性的な相互作用が働くことが予想された。

4. まとめ

PyBTM および PyBTM からなる Cu(II) 錯体の分子軌道計算を行い、スピン密度分布やスピン間に働く相互作用について見積もった。

5. 今後の計画・展望

電子状態計算により、PyBTM およびこれからなる金属錯体が示す光学特性（光吸収、発光、光化学反応性）について調べる。