

## 学 位 論 文 題 名

ニトロキシド固体における有効交換相互作用と  
強磁性発現機構に関する理論的研究

## 学位論文内容の要旨

一般に磁性物質として知られているものは無機物がほとんどであった。ところが1960年代に伊藤・又賀らによって有機物による強磁性体の合成の可能性が最初に指摘されて以来、有機強磁性体を実現するために数多くの実験が繰り返されてきた。われわれも、理論計算の立場からこれら有機強磁性発現の可能性の検討を行ってきた。

無機物質ではd電子が磁性を発現するためのスピン源となっている。同様に有機物においても磁性を発現するためにはなんらかのスピン源が必要となる。しかし一般に有機物質の電子構造は閉殻構造をとりスピンモーメントを持っていない。そこで無機物質のd電子の替わりとなるスピン源として安定なフリーラジカルを用いることが考えられた。その代表例がニトロキシド(RR'NO)である。このような安定ラジカルを用いて有機強磁性体を合成する方法としては

(1) 分子性結晶化させる方法

(2) 安定ラジカルをペンダントにして高分子化させる方法

等が考えられる。これらの方法のうちで本研究では(1)の場合について検討することにした。

局在スピン系の有効交換相互作用は、ハイゼンベルグモデルにおいて次のように現すことができる。

$$H = -\sum 2J_{ab}S_a \cdot S_b$$

従来、有効交換積分( $J_{ab}$ 値)は実験から求められるパラメーターであったが、われわれは分子軌道計算によって得られた全エネルギー等を用いてハイゼンベルグモデルを基にこの値を先験的に算出することを試みた。

これらの理論計算を実際の系に対して実行する為の準備としてメチレン( $\text{CH}_2$ )分子の二量体に対する非経験的分子軌道計算の結果に対するハイゼンベルグ近似による有効交換積分の算出の妥当性の検討を行った。これによると分子軌道計算から得られる結果を使って算出した有効交換積分の値はハイゼンベルグモデルに十分合致するということがわかった。さらに $\text{H}_2\text{NO}$ 分子の有効交換積分の基底関数と電子相関補正に対する絶対値の大きさと符号の変化に対する検討の結果によると全ての手法において有効交換積分の符号は変化せずその絶対値はより大きな基底関数の導入と、より高次の電子相関補正によって増大することがわかった。この計算から $J_{ab}$ 値の算出に関して半定量的な扱いには最低でも基底関数に4-31Gを用いてスピン非制限型 Hartree-Fock 計算に Moller-Plesset の二次の摂動による電子相関補正を加える必要であることが明らかになった。しかしながら基底関数に STO-3G を用いてスピン非制限型 Hartree-Fock 計算のみを行っても定性的議論には差し支えないこともわかった。

そこでモデル分子をさまざまな様式で積層させたときの分子間での有効交換相互作用についてさらに検討を行うことにした。これらの分子で分子内のラジカルスピ同志の相互作用は、VB 的な描像からトポロジカルに基底スピン状態が予想できる。このスピン整列則を隣接分子間のスピン整列にも拡張することによって分子間のスピン整列に関する定性的な解釈が可能となった。そして分子間の有効交換相互作用は分子の立体的な積層配置とスピン整列の仕方によって形式的に 12 種類に分類できることもわかった。

非経験的分子軌道法の定性的な振る舞いはここまでの検討でかなりわかってきたがこれらのモデル分子に対する非経験的分子軌道計算を実行するにもかなりの計算時間と計算機資源が必要である。また実際の磁性を発現する有機物質はモデル分子と比較すると分子サイズが非常に大きく非経験的分子軌道法を用いることが困難である。そこで実際の系を扱うために非経験的分子軌道法よりもさらに大きな分子サイズを扱える半経験的分子軌道法を用いる必要性が生じてきた。われわれはさまざまな半経験的分子軌道法の中から、スピン密度等が比較的实际に近い値を得られる INDO 法を用いることにした。この手法を実際の系に使用する前に非経験的分子軌道法と比べてどれくらいのものであるかを検討することにした。この比較計算でモデル分子系としては  $\text{H}_2\text{NO}$  二量体を用いて、その有効交換積分の絶対値の距離依存性を基底関数に STO-3G と 4-31G を用いた *ab initio* UHF/UMP2 法による結果と比較してみた。その結果比較的二量体間の距離が近いときには基底関数に STO-3G を用いた場合の UHF 計算の結果に近い値を示して、符号の反転なども起こっていないという結果が得られた。以上のことから INDO 法は非経験的分子軌道法の替わりに使用可能であることがわかった。この INDO 法による計算を、一昨年に阿波賀、木下らによって  $T=0.60\text{K}$  で相転移を起こし有機強磁性体となることが発見された p-NPNN 分子の  $\beta$  相分子結晶等に対して行った。この計算では系の X 線構造解析から得られた座標を基に結晶内の隣接分子の二量体を選び出して、それらに対する有効交換積分を求めた。その結果、結晶構造中において同一 ac 面内に存在する隣接分子間には、 $J_{12}=0.167\text{cm}^{-1}$  という強磁性的な相互作用があることが判明した。またこれらの面間の二量体を計算したところ分子間の積層様式の違いにより  $J_{13}=0.078\text{cm}^{-1}$ 、 $J_{14}=0.014\text{cm}^{-1}$  という値を示した。面間の有効交換相互作用はものであるがその絶対値から考えて、強磁性的な相互作用の方が実際には勝り、全体としては隣接分子間に三次元的な強磁性的相互作用のネットワークが成立していると考えられる。

そして次にこれらの理論計算の結果を用いて  $\beta$  相 p-NPNN 分子に対する強磁性相転移温度の見積りを行った。相転移温度の算出方法としては、理論計算から得られた有効交換積分を使って平均場近似により転移温度を見積もることにした。最終的に用いた式は次式で現されるものである。

$$K_b T_c = 2S(S+1) \sum J_{ab}/3$$

上述の方法で実際に計算を行うと  $\beta$  相の強磁性相転移温度は INDO 法を用いた場合に  $0.65\text{K}$  となり実験結果の  $0.60\text{K}$  とも定性的によく一致している。このように系統的に行った有機磁性体に対する有効交換相互作用の理論計算による磁性発現機構の解析は実験結果を定性的に説明出来るものであった。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐々木 不可止

副 査 教 授 稲 辺 保

副 査 教 授 山 口 兆 (大阪大学)

副 査 講 師 野 呂 武 司

## 学 位 論 文 題 名

### ニトロキシド固体における有効交換相互作用と 強磁性発現機構に関する理論的研究

強磁性体として知られているものの殆どは無機物であり、磁性が発現する基となる不対スピン源は通常金属原子の d 電子である。ところが 1960 年代に有機物による強磁性体の存在の可能性が指摘された。以後、化学者の注目を集めて数多くの実験が行われたが、ついに 1991 年、阿波賀、木下等によってパラニトロフェニル $\alpha$ -ニトロニルニトロキシド (p-NPNN) 分子の $\beta$ 相分子結晶が  $T = 0.6\text{K}$  で相転移を起こし、有機強磁性体となることが見いだされた。

本論文は、理論計算の立場から有機強磁性発現の機構の解明を目的としたもので全 11 章からなり、その内容は、第 1 章：研究の目的と各章の概要、第 2 章：磁性に関する一般論、第 3 章：有効交換相互作用を量子化学計算から求める上での問題点の精細な検討、第 5,6 章：分子内、および分子間スピン整列形成についての考察、第 7,8,9,10 章：量子化学計算による p-NPNN 等の分子結晶の磁氣的相互作用の解明、第 11 章：まとめ よりなる。主な研究成果が記述されている第 3-10 章の概要は以下の通りである。

第 3 章では、局在スピン系の磁氣的性質を表すハイゼンベルグモデルハミルトニアン中の有効交換積分 ( $J_{ab}$  値) を、分子軌道計算によって得られた全エネルギー等を用いて先験的に算出することの妥当性の検討、および種々の非経験的量子化学的計算手法の精細な比較を行った。その結果、分子結晶についての  $J$  値が、二量体、三量体等についての分子軌道計算より求めることができること、また、計算から  $J_{ab}$  値を半定量的に導出するためには、基底関数に 4-31G 基底を用い、スピン非制限型 Hartree-Fock 計算に更に Möller-Plesset の二次の摂動による電子相関補正を加え

ることが必要であることを明らかにした。定性的議論には、STO-3G 基底を用いたスピン非制限型 Hartree-Fock 計算でも差し支えないことを併せ示した。

第 4 章では、分子内スピン整列に関して考察し、スピン分極型分子軌道法が広い適用範囲を持ち、基底スピン状態の予測に極めて有用であることを示した。続く第 5 章では、モデル分子をさまざまに配向させたときの分子間での有効交換相互作用を計算によって求め、積層方式と、結合が強磁性的か、あるいは反強磁性的となるかについて考察した。更に、前節の考察を併せ、分子間のスピン整列に関する 12 種類の分類を提唱し、積層方式、構成分子の分子軌道等を基に、その物質の磁氣的相互作用の定性的解釈を可能とした。

第 6 章では、分子間各部位で起こる磁氣的相互作用から分子間有効交換積分  $J$  を与えるマッコネルの与えた式を、軌道の重なる効果を考慮して拡張し、続く各章で、実際の有機磁性体である分子結晶の  $J$  値を、INDO-UHF 近似に基づいた量子化学計算によって求めた。p-NPNN 分子の  $\beta$  相分子結晶において同一  $ac$  面内に存在する隣接分子間には、 $J_{12} = 0.167\text{cm}^{-1}$  という強磁性的な相互作用があることを示した。また分子間の積層様式の違いにより、非等価な分子間に  $J_{13} = 0.078\text{cm}^{-1}$ 、 $J_{14} = -0.014\text{cm}^{-1}$  の相互作用があることを示した。更にこれらの理論計算から得られた有効交換積分を使って平均場近似により転移温度を見積もり、 $\beta$  相の強磁性相転移温度として  $0.65\text{K}$  という値を得た。この値は実験結果の  $0.60\text{K}$  とよく一致している。他の分子結晶においても同様の計算を行い、 $\gamma$  相 p-NPNN が反強磁性を示すこと、m-MPYNN カチオン分子二量体間に実験から予測されている  $J$  値  $8.5\text{cm}^{-1}$  に近い  $6.51\text{cm}^{-1}$  を得た。

以上、本研究は有機磁性体について理論計算によってその磁氣的性質を求めるため、スピン整列の機構、非経験的量子化学計算の諸手法を比較・検討し、実際の有機磁性体分子結晶について実験結果の半定量的な説明にはじめて成功したもので優れた内容を持つ。また、応用面でも大きく期待されている有機強磁性体について、今後の実験、開発の指針となる系統的な理論計算による解析方式を打ち立てたことは意義深く、主論文の内容の一部は既に権威のある国外の学術雑誌に発表され、極めて高い評価を得ている。

審査員一同は、主論文と参考論文（8 編）の内容を検討し、以上の理由により申請者が博士（理学）の学位を得るに充分の資格があるものと認めた。