

Title	Derivations of Spin Alignment Rules and Their Applications to Organic Ferromagnetic Crystals
Author(s)	川上, 貴資
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3155144">https://doi.org/10.11501/3155144</a>
DOI	10.11501/3155144
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	川 上 貴 資
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 14391 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Derivations of Spin Alignment Rules and Their Applications to Organic Ferromagnetic Crystals (有機強磁性結晶におけるスピンの整列則の導出とその展開)
論文審査委員	(主査) 教授 山口 兆  (副査) 教授 松尾 隆祐 教授 中筋 一弘

### 論文内容の要旨

有機分子のみによる物質では、強磁性的相互作用は出現しないと考えられてきたが、近年、有機強磁性体の合成の成功例が報告され、これがブレークスルーとなって様々な物質が発見されるに至った。この様な、軽元素のみによる強磁性結晶の発見は、磁気的物性の研究を加速させ、分子磁性の大きなテーマと成った。しかし、その発現メカニズムは未だ完全には解明されておらず、その強磁性相互作用の発現機構の解明が急務となっている。本博士論文では、これら量子スピンの協同現象が現れる物質系に関して、量子化学的手法(非経験的分子軌道法・密度汎関数法)に基づいて、理論主導的に詳細な取り扱いを行った。具体的には、次のようなステップで研究を推進し、現実系への適用も視野に入れて、強磁性結晶の解析と新規物質の設計指針の構築を行った。

#### (i) 計算スキーム

有機強磁性体を量子化学的に取り扱うにあたって、その基礎となる理論展開を実行した。ここで、Heisenberg ハミルトニアンを採用することとし、定量的に取り扱うために有効交換積分 ( $J_{ab}$  値) に着目した。これを算出するために表式を導出し、その定量的議論を綿密に行った。また、磁性クラスター系に適用可能とするための改良も行った。

#### (ii) スピン整列則の導出

有機結晶での磁性的相互作用の本質を理論的に議論するために、有効交換積分の項分離を実行した。具体的には、SOMO間の重なり積分項・SOMO間の直接交換相互作用項・スピン密度を媒介とする相互作用項の3項に分割することに基礎を置いている。これより、強磁性的相互作用をスピン整列則に分類し、その結果、「軌道対称性理論」「架橋水素効果」等を新たに提案した。これらに関しては、有機ラジカルとして有機強磁性体で広く見られる、ニトロキッド (NO) ・ニトロニルニトロキッド (NN) ラジカルを用いたモデル分子系に関して、詳細な解析を行い、物質設計への指針としての妥当性を確認した。

#### (iii) 実在系への展開

国内外の研究者により精力的に合成・測定されてきた有機強磁性結晶や、さらに特異な性質を持つ結晶に関して、これまでの理論を適用し、その妥当性の確立と展開をはかった。具体的には、*p*-NNBA- (1), TEMPO (2), TMAO

(3),  $\beta$ -*p*-NPNN (4)等の各有機結晶を取り扱うことで、実験値を理論的説明し、また新たな可能性の指摘も行った。1に関しては、既知のスピントラップ効果で説明できる分子性結晶に比べて、10倍程度大きいダイマー内での  $J_{\text{eff}}$  値を、軌道対称性理論を用いて SOMO 間直接相互作用の本質を明らかにし、その定量的説明に成功した。2に関しては、水素原子を介した相互作用経路が存在することを指摘し、架橋水素効果で説明に成功した。また、この水素原子を含むメチル基も非常に重要な役割を担っていることも指摘し、他の有機結晶での重要性も指摘した。3に関しては、比較的高い強磁性転移温度を有し、また、1分子内に2つのラジカルサイトを持つことで、分子内と分子間の磁性的相互作用で3次元配列を形成する系である。これに関しても、定量的説明は成功を修めた。最後に、4は加圧下で強磁性-反強磁性転移を起こし、外場に対する応答を持つ分子磁性物質として興味深い。この系に関しても、圧力による効果を考慮したモデル系を駆使して、その転移の起源を探し出すことに成功した。これは分子内回転が本質的であり、分子性結晶の新たな可能性を提案した。

#### (iv)量子統計論的アプローチ

これまでの、量子化学的手法では、温度因子を取り込んだ物質量の算出は困難であるので、経路積分法とモンテカルロ手法を用いた量子スピン系の取り扱いを行った。さらに、簡単なモデル系に適用し、温度因子を取り込んだ磁化率の算出を行った。

### 論文審査の結果の要旨

有機強磁性体、特にその分子性結晶に関しては、近年目覚ましい発展がありその強磁性発現機構の解明が急務となっていた。これらに関しては、有機合成によるアプローチや、高精度磁気測定装置による実験的アプローチが国内外で精力的に行われている。この様な状況の中で、同君は、特に理論的・量子化学的に機構を解明しようとした試みは非常に独創的である。また、理論先行的に本研究を遂行し、実験科学者との相補的な議論を通じてこの系の本質を探究している点でも評価できる。本研究で導出されたスピンの整列則（「軌道対称性理論」・「水素架橋効果」）は、非常に簡潔ながら強磁性的相互作用の本質をとらえており、新規物質系の合成等にもフィードバックされ重要な指針となると判断される点でも、本研究の意義がある。

以上のように本論文は、理論的側面からの有機強磁性結晶の研究に大きく貢献した。よって、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。