The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Theoretical Prediction and Analysis of the Properties of Molecular-based Magnets and Conductors : A Multiscale Approach
Author(s)	谷口, 岳志
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46435
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏　　名　谷口岳志（たにぐち たけし）

博士の専攻分野の名称　博　士（理　学）

学位記番号　第　20021　号

学位授与年月日　平成18年3月24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　Theoretical Prediction and Analysis of the Properties of Molecular-based Magnets and Conductors : A Multiscale Approach
（分子磁性・伝導体の性質の理論的予測・解析：マルチスケールのアプローチ）

論文審査委員　（主査）
教　授　山口　兆

（副査）
教　授　江口　太郎　　教　授　中澤　康浩

論文内容の要旨

量子化学による理論解析にマルチスケールの概念を導入することで、分子磁性・分子性導体の物性の研究に有用な手順を完成させた。まずハイゼンベルク模型の J、ハバード模型の t および U を分子クラスタについてコーン－シャム混成密度汎関数理論で求める。これらのミクロの相互作用とモデルハミルトニアンを用いて、量子モンテカルロ（QMC）法や密度行列繰り込み群（DMRG）などのアルゴリズムで統計力学計算する。得られた磁性や比熱といったマクロの物理量は実験と直接比較できる。このマルチスケールのアプローチを実在系の解析と物質設計に実践した。

(1) ジエチルスピロビフェナレニルは電子物性が温度変化する有機ラジカルである。数点の温度でのX線結晶構造解析から分子対を取り出すと、π二量体間のJ値は全温度領域で負（反強磁性的）であり、低温から高温になると1/3程度に減少した。さらに第二近接分子までを考えると、高温の構造では正のJ値を持つ（強磁性的）分子対があることが判った。分子レヴェルでは、低温でスピロ共役部分の対称性が高いのに対し、高温ではこれが非対称になっていくことが判明した。これらのJ値を用い、QMC計算で帯磁率を求めると、転移温度前後の実験結果を再現した。

(2) (BDTA)[Ni(mnt)$_2$]（BDTA：1,3,2-ベンゾジチアゾリル、mnt：マレオニトリルジチオレート）は電荷移動（CT）錯体である。X線結晶構造解析に基づき、まずCTの起こる分子対で安定なものを特定し、次にそれらの対に関して分子間のJ値を第一原理的に計算した。分子間磁気的相互作用は b 軸に 172 cm^{-1} という値を持ち、ca 方向には −1.5 cm^{-1} であった。その強磁性的相互作用の原因は、スピンサイト間の軌道の重なりが消失して、交換相互作用の効果のみが残っていることである。一次元周期境界条件を附した量子化学計算から、実験的に得られたCTが主に ca 平面方向であることが、定量的に裏付けられた。得られたJ値を用から帯磁率を計算すると、5K以上で実験とほぼ一致する結果となった。さらに他の組合せについても解析した。

(3) 電子供与分子（D）に安定ラジカル（R）を導入したD−R系、これに電子受容分子（A）を加えた(D−R)A系を提案した。これらは正孔のドーピング、または光の照射でCTを起こし、物性を変える純有機磁性体のモデルである。Dにはフェナジン系、Rにはニトロキシド系、AにはTCNQ（7,7′8,8′-テトラシアノキノジメタン）系を用いた。これらのD−Rは6 eV前後のイオン化ポテンシャルを持ち、イオン化を紫外線で制御できると判った。次に

(D－R)A 系を構築すると、基底状態で３割程度の CT を示すが、１価の CT に 0.1 eV のオーダのエネルギー（可視光領域）が必要だと判明した。このうちの一つについて、一次元交互積層化粧を仮定し、帯磁率を QMC で数値予測するとキュリー－ワイス的挙動が得られた。

論文審査の結果の要旨

本論文では、分子性結晶の電子物性とその構造との相関についての理論的研究が行われている。これまでの量子化学計算にマルチスケールのアプローチを導入し、それを様々な実在系やモデル系に実践している。ここでのマルチスケールのアプローチでは、ミクロスケールの量子化学計算とミクロとマクロを繋ぐ統計力学計算が物性物理のモデルハミルトニアンを介して融合されている。これは物性科学の分野でも新しい試みであり、物性量子化学では世界的にも注目される成果である。そしてその実践により、本アプローチが数個の分子間の相互作用（ミクロ）から始めて結晶（マクロ）の磁気・導電的な性質を論じ得るものであると結論している。特に、幾つかの典型的な分子磁性体の磁気的性質について、ミクロスケールからマクロスケールまで一貫した解析に成功している事は高く評価できる。さらに、本アプローチが物質設計について有用であることも結論されている。また、全体を通して実験との対応も考慮され、実験結果を再現している。このマルチスケールのアプローチを採れば、分子性結晶の物性の理論解析・数値予測が可能であり、物性科学の深化に大きく寄与するものと考えられる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。