



Title	Theoretical studies on direct and indirect effective exchange interactions in bridged transition metal systems
Author(s)	小泉, 健一
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47651
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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 小 泉 健 一

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 20860 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 19 年 3 月 23 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 studies on direct and indirect effective exchange interactions in bridged transition metal systems
(架橋型遷移金属錯体の磁氣的交換相互作用における理論的研究)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 山 口 兆

(副査)
教 授 笠 井 俊 夫 教 授 中 村 春 木

論 文 内 容 の 要 旨

デカメチルフェロセン・TCNE 系は分子磁性の先駆けともいえる化合物であり、理論、実験の両面からその強磁性発現機構について多くの研究がなされて来た。本研究においては、このドナー、アクセプター一次元鎖系をモデリングの手法を用いて解析を行なった。これまでの研究においては、主にスピン分極機構 (McConnell I 機構) と電荷移動機構 (McConnell II 機構) が提案され、その実験的解析の手段としてフェロセン内の鉄をマンガン、クロムに置き換えたもの、アクセプターを TCNQ としたものが合成されてきた。本研究においては、このようなマンガン、クロム系においてもハイブリッド DFT を用いた電子状態解析を行なった。まず、これまでに提案されている強磁性発現機構を検討し、その後、計算からの強磁性発現機構を定量的に解析するという方針をとることにした。McConnell I 機構を主張した O. Kahn は 1993 年シクロペンタジエニル環上のスピンの符合によって、McConnell I と McConnell II のどちらが妥当であるかを決定できることを主張した。行なったスピン分極型ハイブリッド DFT 計算において、計算より求められた有効交換積分値は実験と良い一致を示した。この電子状態を用いてスピン密度の解析を行なった所、環上のスピンの符合は負であることが明らかになり、この結果は McConnell I 機構を支持するものであった。自然軌道解析からは、遷移金属とアクセプター間の SOMO-SOMO の重なりは 0 に近い値であり SOMO の直交による強磁性発現が示唆された。その一方、スピン分極を示す、シクロペンタジエニル環上に現れる自然軌道の占有数からスピン分極が現れていることが確認できた。デカメチルフェロセン・TCNE 系において定量的にスピン分極の効果を見積もるために、密度汎関数からの自然軌道を用いた DNO-CA SCI {3, 3} を行い、SOMO の相互作用による有効交換積分値の寄与を求めた。結果は SOMO の相互作用による有効交換積分値は小さいものであることが明らかとなった。この結果から、スピン分極機構 (McConnell I 機構) が、本質的に強磁性の要因となっていることが明らかとなった。

光合成反応中心において生体は四核のマンガンクラスターを利用し、水分子を四電子酸化することで、酸素を生成していることが明らかになっている。九州大学の成田らは、マンガンポルフィリンダイマーが水分子から酸素を取り出す触媒となることを報告している。しかし、電子状態解析に基づいた研究は行われていなかった。申請者は B. Cheng 等の報告した OH 架橋型マンガンポルフィリンダイマーの X 線構造解析の結果を用いることで、酸素架橋及び、OH

架橋マンガンポルフィリンダイマーの電子状態解析を行なった。さらに架橋部分と電子状態の相関についての考察を行った。その際、正確な電子状態の指標として第一原理計算から求めた磁気パラメータである有効交換積分値を用い、実験値と比較した。マンガン間には超交換相互作用が働き、反強磁性が発現することを明らかにした。架橋部分においてモデル化を行った酸素架橋型と OH 架橋型において比較したところ、有効交換積分値は鋭敏に反応し、実験値に近づくことがわかった。さらに、架橋部分の角度を変化させることで、有効交換積分値は急激な減少を示すことが明らかとなった。この結果から、有効交換積分値の電子状態におけるパラメータとしての有効性が確かめられた。

論文審査の結果の要旨

学位申請者は、量子化学計算を用いて、分子磁性及び錯体、クラスター等の酸素架橋系の解析を行なってきた。分子強磁性の先駆けとなったメタロセンの電荷移動錯体については、実験の指針ともなる強磁性発現機構において、初めて定量的な解析を行なった。分子内に磁氣的相互作用を持つ $d\cdot\pi\cdot p$ 系においても定量的な強磁性、反強磁性発現機構においても定量的な解析を行い、スピン分極機構が、分子性強磁性体の設計に有効であることを提案した。このような研究結果は、分子設計という応用に活かせることは無論であるが、一方で強磁性発現機構の解明という学問的にも非常に面白い内容を多く含んでいる。さらに同君はこのような結果を基に生体系で重要になる酸素架橋系の研究を行っており、第一原理計算から求める有効交換積分値が、系の電子状態のパラメータとして有効であることを確認している。これは近年、急速に発展しつつある生体系における量子化学計算への発展を見込めるもので、今後の応用が望まれる。以上のように本論文は、博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認める。