

Title	Theory for Origin of "Ferromagnetism" in $V_n(C_6H_6)_{n+1}(n=1,2)$ with Shish Kebabu Structure
Author(s)	山口, 宏信
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59078
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【67】

氏 名	やまぐちひろのぶ 山 口 宏 信
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学 位 記 番 号	第 2 5 2 5 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 24 年 3 月 22 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Theory for Origin of "Ferromagnetism" in $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ ($n=1, 2$) with Shish Kebabu Structure (シシケバブ構造をもつ $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ ($n=1, 2$) における「強磁性」機構の理論)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 三宅 和正 (副査) 教 授 茅田 博一 教 授 吉田 博

論 文 内 容 の 要 旨

我々はサンドウィッチ状の構造を持つ化合物 $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ の磁性に着目する。この化合物を理論的に扱うにあたり、 C_6H_6 の分子軌道と V の原子軌道を利用し多体効果を十分に取り込んだ有効モデルを提案する。この有効モデルを用いて $V(C_6H_6)_2$ と $V_2(C_6H_6)_3$ を 3 通りある $4s$ 軌道の状態、つまり、 $(4s)^0$, $(4s)^1$, $(4s)^2$ について数値対角化を用いて調べる。この化合物の $4s$ 軌道の電子占有数については報告はないのが現状である。そして、このモデルにおいて $4s$ 占有数の違いによる影響は $3d$ 電子に対するクーロンポテンシャルが受ける遮蔽効果の違いとして考慮する。

理論的にはこの物質の電子状態は $4s$ 電子の占有数に依存するが、 $V(C_6H_6)_2$ と $V_2(C_6H_6)_3$ の基底状態のスピンは $4s$ 電子の占有数によらずそれぞれ $S=1/2$ と $S=1$ であることが示すことができる。この理論による結果と実験による結果を比較すると、 $4s$ 軌道の占有数は $(4s)^0$ 、 $3d_{z^2}$ 軌道の占有数は $1 (N_z=1)$ となる状態がもっとも現実的であることが示すことができる。電子状態に関しては valence bond による描像

と分子軌道による描像を用いて議論することにする。モデルのパラメーターは第一原理計算の結果と水素原子型の原子軌道をもちいた数値積分によって見積もる。その時、有効核電荷にはスレーター則で決めたものを使用する。以上のような研究により、 $V(C_6H_6)_2$ と $V_2(C_6H_6)_3$ の両方において、混成した軌道間(3d-LUMO間)のクーロン相互作用が本質的な役割を果たしていること、それらの軌道間の超交換相互作用が強磁性状態の発現の起源である事を示す。さらに、2つのV間での直接の交換相互作用が $V_2(C_6H_6)_3$ の強磁性の発現に重要であることを示す。

論文審査の結果の要旨

シシケバブ構造を持つ有機金属化合物 $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ ($n=1\sim 5$) はほぼ $n\mu_B$ の大きさの磁気モーメントをもつことが知られており、その「強磁性」発現機構に興味をもたれ注目を集めてきた。この問題に対しては第一原理計算にもとづいた研究がなされているものの、多体効果を十分に取り込んだ理論は存在せず、磁性発現機構の物理的起源は必ずしも明らかでなかった。本論文では、ベンゼン(C_6H_6)の分子軌道とVの結晶場状態を考慮した原子軌道からなる有効モデルを提案し、 $n=1$ および $n=2$ の場合にモデルハミルトニアンを数値的対角化することにより(すなわち、多体効果を厳密に取り込む手法を用いて)磁性発現機構を解明する研究がなされた。モデルに含まれる多くのパラメタは第一原理計算の結果と(有効核電荷をスレーター則で決めた)水素原子型の原子軌道をもちいた数値積分によって見積もられた。先ず、Vの4s電子状態としては、 $(4s)^0$ 、 $(4s)^1$ 、 $(4s)^2$ の場合について別々に議論した。その結果、 $V(C_6H_6)_2$ と $V_2(C_6H_6)_3$ の基底状態のスピンは4s電子の占有数によらずそれぞれ $S=1/2$ と $S=1$ の状態が可能であることが分かったが、 g 因子の異方性などの実験と比較することにより、4s軌道の占有数がゼロ、3dz²軌道の占有数が1の場合が実現しているとする最も合理的な理解ができることが分かった。それにもとづいて、数値対角化によって得られた結果を分析した結果、 $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ ($n=1, 2$) の「強磁性」発現には以下の要素が重要であることが分かった。

- 1) ベンゼン(C_6H_6)の2重縮退した最低非占有分子軌道(LUMO)の間の交換相互作用は反強磁性的であること。
- 2) Vで $(3dz^2)^1$ の状態が実現するには、 C_6H_6 のLUMOと混成するVのd軌道($3dxy$, $3dx^2-y^2$)の間のクーロン相互作用が本質的であること。
- 3) ベンゼン(C_6H_6)のLUMOと混成するVのd軌道($3dxy$, $3dx^2-y^2$)に存在する電子は運動エネルギーを得るように互いにスピンを反平行にするような傾向にあること(超交換相互作用)で磁性の起源とはならないこと。
- 4) $V_2(C_6H_6)_3$ の場合に、各々のVの $3dz^2$ 軌道は1ケの電子に占拠され、それが強磁性的に揃い $S=1$ の状態が実現するためには、 C_6H_6 分子を垂直に貫通するVの $3dz^2$ 軌道間の(強磁性的)直接交換相互作用が不可欠であること。

このような結論を導出するに当たっては、 $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ ($n=1, 2$)の電子状態は C_6H_6 のLUMOとVの $3dz^2$ 軌道および $(3dxy, 3dx^2-y^2)$ 軌道のエネルギー準位間のエネルギー差に敏感に依存するので、それをどのように決定するかが重要であったが、本論文では C_6H_6 に関する分光学データと $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ ($n=2$)に関する仕事関数の実験データと第一原理計算の結果を比べることにより、その関係を推定している点に特徴がある。また、これらの結果を得るために最大148,640×148,640行列の数値対角化をする必要があり結果の背後には膨大な数値計算がある。

以上の研究は、シシケバブ構造をもつ $V_n(C_6H_6)_{n+1}$ ($n=1, 2$)における「強磁性」発現にとって重要な因子を理論的に抽出したものであり、有機金属化合物の磁性の研究分野の発展に貢献するものであり、その学術的意義は大きく、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。