



Title	スピノ多重度の高い有機化合物
Author(s)	伊藤, 公一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1974, 6, p. 3-5
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/6751
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

研究ノート

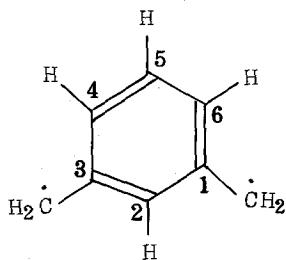
スピニ多密度の高い有機化合物

基礎工学部 伊藤公一

有機化合物の辞典 "Beilstein" を眺めると、化学の長い歴史の中で化学者が見出し、あるいは創り出してきた有機化合物の数がいかに膨大なものであるかに一種の感動を覚える。しかし磁性の点からみると、そのほとんど全部は反磁性であって常磁性の分子はごく僅かである。しかもその大部分は $S = \frac{1}{2}$ の遊離基 (free radical) である。そのほかに $S = 1$ のものが 2 種類ほど知られていたが、一般に有機化合物は幾何学的な対称性が低いために縮重軌道が限られるので、それより高いスピニ多密度の分子は存在しないと思われていた。しかしここ数年来主として我々と Bell 研究所のグループによって、 $S = 3$ までの分子がいくつか実験的に得られるようになった。これらの分子のほとんどは 77K 以下でのみ安定に存在するので、液体ヘリウムや液体水素のお世話になっている。

それでは幾何学的対称性が低いにもかかわらずこのようなスピニ多密度の高い分子が基底状態で存在するのはなぜだろうか？ それは分子のいわゆる π 分子軌道の持っているトポロジー的性質によるものである。一例として炭素原子のみでできている

1. 3-quinodimethane について説明する。炭素は 4 つの手 (原子価電子) を持っているが、結合に与らないで余った電子は \cdot で示してある。この 2 つの電子は実は分子面に垂直な π 軌道に属して、ベンゼン環の 6 つの π 電子と同様に分子全体に拡がっている。ところでこの 8 つの π 電子をエネルギーの低い方から π 軌道



につめていくと、最後に 2 つの電子を 2 重に縮重した軌道につめることになる。したがって Hund 則によつて 2 つのスピンは平行になつて、分子全体を動きまわる。

この縮重軌道の数と平行スピンの数は量子化学理論による簡単な rule で予測できるが、面白いことに 2 つの $-\text{CH}_2$ が 1, 3 の位置 (メタ) でなく 1, 2 あるいは 1, 4 の位置 (オルト、あるいはパラ) についた分子では縮重軌道は無くなり、したがつて反磁性となつてしまう。このように分子を構成する原子のつながり方によつて縮重軌道が生ずるが、この縮重の原因は一見してわかるように幾何学的対称性によるものではなく、その意味でトポロジー的縮重と我々は呼んでいる。

この性質をうまく使うと、沢山の電子スピンを平行にそろえることができる。例として最近我々が合成した benzene-1,3,5-tris-phenylmethylen ($S=3$) を示そう。 ϕ はベンゼン環 C_6H_5-

の略である。この分子の3つの炭素原子は結合の手を2つしか持っていないので2価炭素と呼ばれている。さてこの分子のπ系にはトポロジーに起因する3重縮重軌道がある。それに加えてこの分子ではn軌道と呼ばれ、各2価炭素上に局在してπ軌道と直交する3つの縮重軌道がある。しかもこのπ系の縮重軌道とn軌道の軌道エネルギーはほぼ等しいので、合計6つの原子価電子は Hund則によって互にスピンを平行にしてこれら6つの軌道を占めるのである（実はnとπの軌道エネルギーの差は一Cの結合角に依存するのであるが詳しいことは省略する。）

すなわち平行スピンのうち3つは各2価炭素上に局在し、他の3つは分子全体を動きまわっていると考えられている。この事情は Zener らによる強磁性体の s-d, s-f 相互作用に類似していて興味深い。

化学的には、この分子は低温における光分解反応によって作られる。図1は4.2 °Kで光分解したのち、同じ温度で測定した単結晶の ESRスペクトルである（周波数24317MHz）。

$2S=6$ 本の典型的な微細構造を示しており、したがって $S=3$ であって、 $g=2.0038$, $D=+0.04158\text{cm}^{-1}$, $E=0.01026\text{cm}^{-1}$ とすると角度変化が非常によく合う。これらのパラメータが上記の電子構造を支持するものであることも理論屋によって示されている。

ここでは一例について述べたが、同様な有機化合物が現在までに7つ報告されている。ところでこれを高分子に拡張したらどうだろうかとは誰しも想像するところであろう。図2はこれまでに述べた(A), (B), と新たに(C)をunitとする仮想的高分子である。この有機強磁性体については、理論的にも化学的にもいくつか問題的があり、実現のメドはたっていないのが現状である（詳しいことは少し古くなりましたが、物性 12, 635 (1971)をご覧下さい）。

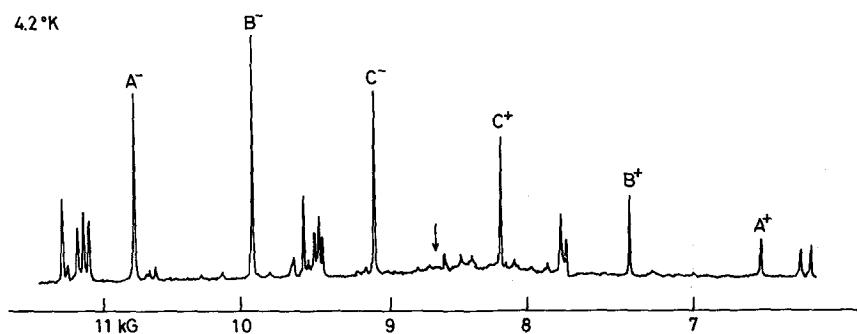
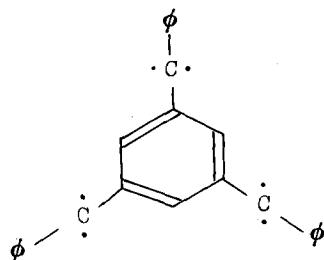


図 1.

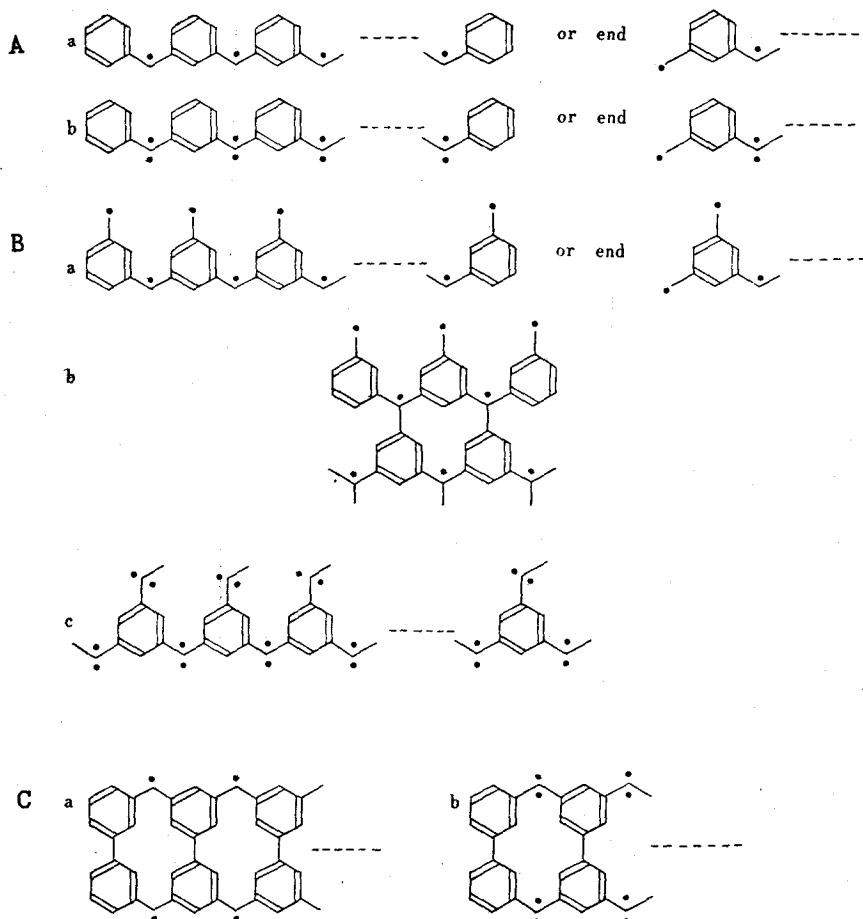
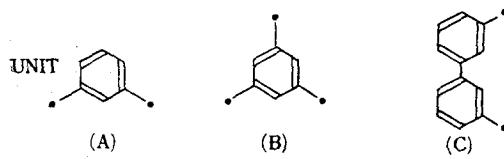


図 2