

平成22年 4月23日現在

研究種目：基盤研究 (B)
研究期間：2007～2010
課題番号：19350070
研究課題名 (和文) 第一原理計算と統計理論による分子磁性体の巨視的磁性発現機構の理論的解明
研究課題名 (英文) Theoretical Investigation of Macroscopic Magnetism for Molecular Magnets using Statistical Theory and *ab initio* calculations
研究代表者
奥村 光隆 (OKUMURA MITSUTAKA)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：40356712

研究代表者の専門分野：量子化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能性物質化学

キーワード：有機磁性体,磁氣的相互作用,有機金属錯体,有効交換相互作用,磁気異方性,伝導性,スピンシミュレーション,第一原理計算

1. 研究計画の概要

分子レベルの構造が主要因となり、電子スピン (磁性) と導電性などの物性が共同現象的に発現する物質系はエレクトロニクスなどの応用面からも、物性発現機構の解明という基礎研究分野からも非常に注目される研究対象である。特に、ナノ磁性体、複核遷移金属錯体、分子性磁性超伝導体等の物質は、構造とスピン状態、そして反応性、導電性といった物性が密接に関連している為、興味深い系である。そこで、これらの系に対して理論研究によりスピンと他の物性が協奏する系を電子状態のレベルから解明して、巨視的な物性を予測することを目的とする。特に、磁氣的相互作用を表すための J, D, E 値などの理論計算による高精度計算と伝導性を示すナノサイズの物質系の物性解明を第一原理計算と統計理論を用いることにより巨視的な物性を求め、実測値との比較検討を行い、合成・測定と理論予測という三位一体の研究を推進するための基盤研究を推進することを目的としている。

2. 研究の進捗状況

従来の磁気有効ハイブリッド密度汎関数法の HF 交換項を最適化することにより極低温で相転移する p-NPNN 有機分子性結晶の強磁性体である β 相と反強磁性体である γ 相の磁気相転移温度の第一原理計算とモンテカルロシミュレーションにより算出し、実験から得られた実測値と 1 K 程度の誤差で理論計算から相転移温度を予測することを可能とした。また、MMX 錯体では、AVSDW、SDW、CP および CDW 状態の 4 相の状態が

存在する事が知られている。この錯体の鎖内構造と電子状態の相関および鎖間の磁氣的相互作用を明らかにすることを検討した。この系のモデル系として $[K_4[Pt_2(pop)_4Br] \cdot nH_2O]$ を取り上げ、分子内磁氣的相互作用を検討し、X 線構造解析から得られたハロゲン元素の位置に起因する一次元的な磁氣的相互作用を第一原理計算から明らかにするとともに一次元鎖間の磁氣的相互作用がほとんどないことを明らかにした。これら以外の複核の金属錯体の複雑なスピン状態を記述する GSO-DFT 計算や BS-DFT 計算もモデル系に対して実施し、磁化率の温度依存性についても検証を行っている。さらに、人工 DNA 中に整列された金属原子間の磁氣的相互作用を明らかにすると共に磁化率を理論計算から求めて実測から得られている橋磁性的相互作用の存在が、実は低励起状態の項スピン状態の温度揺らぎによる混入による効果であることを明らかにした。さらに伝導性などのモデル計算を実施し、初めて開殻分子を介在した単分子伝導性の理論計算についても検討を行っている。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

磁氣的な秩序パラメータの理論的な算出に成功し、それらを用いたシミュレーションからバルク物性の相転移温度や磁化率の算出に成功し、それらが実測と非常に良い一致を示すことを明らかにしている。また、導電性に対しても理論計算の基盤ができあがったのでさらに、開殻分子のスピンと伝導性の関

係する系に対する展開を図っていく途上にある。これらの進展具合は②の達成度を見対していると思われる。

4. 今後の研究の推進方策

今後は、磁気秩序パラメータの D, E 値の算出に関する理論計算を勧め、単分子磁石の物性評価を展開すると共に、閉殻分子の伝導性の理論計算を発展させ、閉殻分子系の伝導性との比較検討を行い、磁性と伝導性の相関する物質系の理論的物性解明を行う予定である。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

① T. Kawakami, Y. Kitagawa (8 番), M. Okumura (9 番), 他 7 名, *Symmetry and Broken-Symmetry in Molecular Orbital Descriptions of Unstable Molecules. 3. The Nature Bonds of Spin Frustrated Systems*, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 15281-15297 (2009). (査読有)

② Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, T. Matsui, H. Miyachi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in hydroxypyridone nucleobases, *Polyhedron*, **28**, 1714-1717 (2009). (査読有)

③ M. Okumura, Y. Nishimura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi, Theoretical calculations of magnetic properties of the alpha-, beta-, gamma- and delta-phases of p-NPNN, *Polyhedron*, **28**, 1768-1775 (2009). (査読有)

[学会発表] (計 22 件)

① M. Okumura, Theoretical Calculations for organic and related molecular open shell compounds, 3rd Japanese-Russian Workshop, 2009/11/17, Awaji island.

② 北河康隆、MX 錯体の電子状態と磁氣的相互作用に関する理論的研究、第 59 回作田医化学討論会、2009 年 9 月 26 日、長崎

[図書] (計 2 件)

① 奥村光隆、CMC 出版、金ナノテクノロジー—その基礎と応用—、2009 年、総 345 頁 (pp150 - pp161)