

機関番号：14401
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2010
 課題番号：19750005
 研究課題名(和文) 磁性伝導体の全ての相互作用パラメータの分子軌道法による厳密計算と分子設計への適用
 研究課題名(英文) Theoretical studies on magnetic metals by accurate MO calculation for all magnetic parameters
 研究代表者 川上 貴資 (KAWAKAMI TAKASHI)
 大阪大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：30321748

研究成果の概要(和文)：ドナー分子層の伝導性とカウンターイオン層の磁性がカップリングした各種の「磁性伝導体」の分子性結晶は新奇物質系として興味深い。特に、既に超伝導性+強磁性である物質の探索は未だ発展途上であり、是非とも理論的に予言をしたい。これらに関しては、実験科学者から種々の興味深い物質系が報告されている。そこで、本申請課題では種々の磁性伝導体の分子性結晶を包括的に取り扱うことができる理論的な方法論の開発と、各分子性結晶への適用を行う。

研究成果の概要(英文)：

We focus on the 'molecular-based magnetic metal crystals', which consist of layers of donor molecules and its counter ions as conducting and magnetic properties, respectively. Especially, no molecular-based materials which realize coupling of superconductivity and ferromagnetism, have been reported. Thus, we want to give theoretical investigation by molecular orbital theory before experimental studies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	0	1,200,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,300,000	630,000	3,930,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：強相関電子系, 磁性, スピンエレクトロニクス, 超伝導材料・素子, 分子性固体

1. 研究開始当初の背景

ドナー分子層の伝導性とカウンターイオン層の磁性がカップリングした各種の「磁性伝導体」の分子性結晶に関しては、既に小林(分子研)らにより超伝導性+反強磁性の性質を有する κ -BEDT₂FeX₄が報告され非常に注目を集めた。しかしながら、超伝導性+強磁性である物質の探索は未だ発展途上である。更に、実験科学者から種々の興味深い物質系

が報告されている。例えば、従来の磁場で超伝導は破れるという常識をうち破った「磁場誘起超伝導体」の λ -BEDT₂FeCl₄(小林(分子研)ら)や、ドナー分子を高度に設計することで電荷調整を単一分子にて実現した「中性単一成分分子金属」の[Ni(tmdt)₂](小林(東大)ら)などである。また、伝導層上のスピンの幾何学的構造からスピンプラストラレーションを指摘し、実際に物性測定で立証した κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃(鹿野田・齋

藤(京大)らや β' -Me₄P[Pd(dmit)₂]₂ (田村・加藤(理研)ら)等も非常に興味深い。

2. 研究の目的

研究対象として解析する新奇物質系は、ドナー分子層の伝導性とカウンターイオン層の磁性がカップリングした各種の「磁性伝導体」の分子性結晶である。これらに関しては、既に小林(分子研)らにより超伝導性+反強磁性の性質を有する κ -BETS₂FeX₄ が報告され非常に注目を集めた。しかしながら、超伝導性+強磁性である物質の探索は未だ発展途上であり、申請者も非常に興味を持っており是非とも理論的に予言をしたい。更に、これらの研究の成果として、実験科学者から種々の興味深い物質系が報告されている。本申請課題では種々の磁性伝導体の分子性結晶を包括的に取り扱うことができる理論的な方法論の開発と、各分子性結晶への適用を行う。その結果として、実験と相補的に理論からの分子設計を目指す。

3. 研究の方法

まず、(1) 分子性結晶内の各分子に関してその構造と電子状態の解析からスタートする。既知の磁性伝導体の分子性結晶のうち、特に興味深い系では、共通した結晶構造が見られる。つまり、TTF 骨格等を有したドナー性分子が π - π スタッキングした2次元層と、そのカウンターイオンの2次元層である。そこで、基本骨格のTTF分子に官能基の修飾を施した分子で、分子構造と電子状態の変化を系統的に行う。次に、2分子での計算によりダイマー構造を予測する。これは互いの配向をパラメータとしてエネルギーが最安定な構造を探り、同時に相互作用の最も効果的な構造も探る。

次に、(2) 分子間の全ての種類の磁氣的相互作用パラメータ(J, J'; D, E; t, U, V)の理論式の導出と実際の厳密計算を実行する。有効交換積分値(J)に関しては、従来より分子軌道法を用いて計算してきた。しかし、これらの学際分野が深化するにつれて、ノンコリニアースピンの取り扱いなど、次のステップの有効交換積分値の計算手法の開発が急務となってきた。そこで、拡張した有効交換積分値(J')を定義し、障害なくあらゆる対象系にて計算可能とする。次に、異方性成分に関してのパラメータであるD, Eは、分子軌道法ハミルトニアン magnetic dipole 項や spin orbit 項から生成される。最後に、磁性伝導体の特に伝導性に関して、その性質

を t, U, V にて解析する。これらは J と互いに影響しあう量であり、総合的な観点での計算式が必要である。最も簡単な方法として、Hubbard ハミルトニアンから導出される関係式を用いて、パラメータ最適化にて求める。

4. 研究成果

申請段階での予定していた理論計算に関して、遂行できている。また、これらの結果等から派生する研究に関しても成果が上がっており、その結果を論文誌や学会発表にて公開している。

5. 主な発表論文等

(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 50 件)

(1) T. Kawakami, K. Kinoshita, A. Ito, Y. Kataoka, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, M. Okumura
Theoretical studies of radical spin arrangements in the cavity of nanoporous complexes
Polyhedron, 巻, 発行年, ページ数未定. 審査有印刷中

(2) M. Takenaka, T. Kawakami, A. Ito, K. Kinoshita, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, M. Okumura
THEORETICAL STUDIES OF d-d AND d-pi-d MAGNETIC INTERACTIONS IN (EDT-TTFVO)₂FeBr₄ CRYSTALS
Polyhedron, 巻, 発行年, ページ数未定. 審査有印刷中

(3) K. Kinoshita, T. Saito, T. Kawakami, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura
Theoretical study about adsorption of O₂ molecule on aromatic hydrocarbon
Polyhedron, 巻, 発行年, ページ数未定. 審査有印刷中

(4) K. Kanda, S. Yamanaka, T. Saito, S. Nishihara, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi
AB INITIO STUDY OF MAGNETIC INTERACTIONS OF DIDEHYDRONATED POLYENE DIRADICALS
Polyhedron, 巻, 発行年, ページ数未定. 審査有印刷中

(5) A. Oda, T. Kawakami, Y. Kitagawa, M. Okumura, O. Takahashi
GROUND STATE SEARCHES FOR SPIN CLUSTERS USING CONTINUOUS

OPTIMIZATION METHODS

Polyhedron, 卷, 発行年, ページ数未定. 審査有印刷中

(6) Y. Kataoka, Y. Miyazaki, K. Sato, Y. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, W. Mori

Modification of MOF Catalysts by Manipulation of Counter-ions: Experimental and Theoretical Studies of Photochemical Hydrogen Production from Water over Microporous Diruthenium (II, III) Coordination Polymers

Supramolecular Chemistry, 卷, 発行年, ページ数未定. 審査有印刷中

(7) Y. Kataoka, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, K. Sato, Y. Miyazaki, T. Kawakami, M. Okumura, W. Mori, K. Yamaguchi

Theoretical Study of Absorption spectrum of Dirhodium Tetracarboxylate Complex $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ in Aqueous Solution Revisited

Supramolecular Chemistry, 卷, 発行年, ページ数未定. 審査有印刷中

(8) S. Nishihara, S. Yamanaka, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi

NO⁻ and ULO-MRCC(Mk), AP-UCC and AP-UBD Approaches to Diradical Systems

Int. J. Quant. Chem., 卷, 発行年, ページ数未定. 審査有印刷中

(9) T. Saito, N. Yasuda, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi

Potential Energy Curve for Ring-Opening Reactions: Comparison Between Broken-Symmetry and Multireference Coupled Cluster Methods

J. Phys. Chem., 卷, 発行年, ページ数未定. 審査有印刷中

(10) T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi

Reinvestigation of the Reaction of Ethylene and Singlet Oxygen by the Approximate Spin Projection Method. Comparison with Multireference Coupled-Cluster Calculations

J. Phys. Chem. A, 114 (2010) 7967-7974. 審査有

(11) Y. Kataoka, K. Sato, Y. Miyazaki, Y. Suzuk, H. Tanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, W. Mori

Photocatalytic Hydrogen Production from Water

Using Heterogeneous Two-dimensional Rhodium Coordination Polymer $[\text{Rh}_2(\text{p-BDC})_2]_n$

Chem. Lett., 39 (2010) 358-359. 審査有

(12) T. Saito, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi

MkMRCC, APUCC, APUBD approaches of didehydrated species: comparisons among calculated through-bond exchange integrals for diradicals

Molecular Physics, 108 (2010) 2533-2541. 審査有

(13) S. Nishihara, T. Saito, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi

MkMRCC, APUCC, APUBD approaches to 1,n-didehydropolyene diradicals: the nature of through-bond exchange integrals

Molecular Physics, 108 (2010) 2559-2578. 審査有

(14) T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi

Multireference character of 1,3-Dipolar Cycloaddition of Ozone with Ethylene and Acrylonitrile

J. Phys. Chem. A, 114 (2010) 12116-12123. 審査有

(15) T. Saito, S. Nishihara, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi

A broken-symmetry study on the automerization of cyclobutadiene. Comparison with UNO⁻ and DNO-MRCC methods

Chem. Phys. Lett., 498 (2010) 253-258. 審査有

(16) Y. Kataoka, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, T. Matsui, K. Sato, Y. Miyazaki, T. Kawakami, M. Okumura, W. Mori, K. Yamaguchi

Theoretical study on the electronic configurations and nature of chemical bonds of dirhodium tetraacetato complexes $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{L})_2]$ (L = H₂O, Free): Broken symmetry approach

Bull. Chem. Soc. Jpn., 83 (2010) 1481-1488. 審査有

(17) T. Saito, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi

Theoretical studies on the structural and magnetic property of arginase active site
Supramolecular Chemistry, 23 (2010) 22-28. 審査有

(18) T. Saito, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi

Theoretical studies on the electronic structure of the synthetic complex of soluble methanemonooxygenase intermediate Q
Supramolecular Chemistry, 23 (2010) 83-87. 審査有

(19) T. Kawakami, R. Takeda, S. Nishihara, T. Saito, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, M. Okumura and K. Yamaguchi
Symmetry and Broken-Symmetry in Molecular Orbital Descriptions of Unstable Molecules III. The Nature of Chemical Bonds of Spin Frustrated Systems
J. Phys. Chem. A, 113 (2009) 15281-15297. 審査有

(20) T. Kawakami, H. Nitta, M. Takahata, M. Shoji, Y. Kitagawa, M. Nakano, M. Okumura, K. Yamaguchi
Quantum dynamic simulations for single molecular magnets using anisotropic spin models
Polyhedron, 28 (2009) 2092-2096. 審査有

(21) T. Kawakami, M. Takenaka, Y. Nishimura, Y. Kitagawa, M. Okumura, Y. Yamaguchi, S. Takamizawa, W. Mori
Theoretical studies of radical spin arrangements in the cavity of nanoporous complexes
Polyhedron, 26 (2007) 2367-2374. 審査有

[学会発表] (計 26 件)

(1) 川上貴資, 武田亮, 木下啓二, 伊藤章, 北河康隆, 山中秀介, 山口兆, 奥村光隆
単分子磁石の零磁場分裂定数 D の分子軌道法による算出
日本化学会春季年会, 2011.3.26-29, 神奈川大学

(2) 川上貴資, 木下啓二, 片岡祐介, 北河康隆, 山中秀介, 山口兆, 奥村光隆
磁性分子としての酸素分子の低次元細孔への吸蔵や分子表面への吸着現象の理論計算
分子科学討論会, 2010.9.14-17, 大阪大学

(3) 川上貴資, 木下啓二, 北河康隆, 山口兆, 奥村光隆
磁性分子としての酸素分子の低次元細孔への

の吸蔵や分子表面への吸着現象の理論計算
日本化学会春季年会, 2010.3.26-29, 近畿大学

(4) 川上貴資, 武田亮, 庄司光男, 新田浩也, 北河康隆, 山口兆, 奥村光隆
分子軌道法による相互作用パラメータの第一原理計算と磁性体等への展開
触媒討論会, 2009.9.27-30, 宮崎大学

[図書] (計 2 件)

(1) T. Kawakami, M. Shoji, T. Taniguchi, Y. Nishimura, M. Takenaka, K. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura and K. Yamaguchi
Multifunctional Conducting Molecular Materials (執筆分担) p.101-104
RSC Publishing (2007)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川上 貴資 (KAWAKAMI TAKASHI)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号 : 30321748

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :