

機関番号：14401

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性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

研究成果の概要（和文）：

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基礎と応用の両面からも、非常に注目される研究対象である。そこで、ナノ磁性体、複核遷移金属錯体、分子性磁性超伝導体等の電子状態を高精度電子状態計算で明らかにし、それらから得られた電子状態を元に巨視的な電子物性をシミュレーションにより算出し、実験結果と比較検討を行った。その結果、電子状態計算を基にしたシミュレーションから実験結果を先験的に予測解明することを可能にした。

研究成果の概要（英文）：

Molecular based materials have been attracting scientific and industrial interests owing to its characteristics related to conductivity and magnetism. In order to investigate the electronic state of them, hybrid DFT and post HF calculations were carried out. After the first principle calculations of them, the chemical physics properties, such as magnetic phase transition temperatures and conductivities, are obtained by using additional computational simulations based on the first principle calculation results. These simulation results are in good agreement with the experimental results. Therefore, it could be concluded that our computational calculation would be one of the most powerful tool for estimating the properties of molecular based materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2007 年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2008 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総 計	11,000,000	3,300,000	14,300,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：有機磁性体,磁気的相互作用,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. 研究開始当初の背景

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

象である。

一般に、このような物質系は、強相関電子系と称される強い電子相関効果により局在スピンの出現する系であり、現在それらの物性に対する理論的な解釈や物質合成への作業仮説の理論的提言が求められている。そこで、理論計算から得られた情報を元に、統計理論などを基礎として巨視的物性値を求め、実測値との比較検討を行い、先駆的に材料設計へと進んでいくことは、合成・測定と理論予測の三者を有機的にリンクさせ、この分野の発展を加速させると考えられる。

2. 研究の目的

ナノクラスター、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。これらの物質に関する研究は、日本が世界をリードする電子部品材料開発や触媒開発等の未来にも密接に関連するといえる。また、純有機物からなる磁性材料に関連する物質系は、日本で初めて合成されて以来、約20年にわたって主役を演じている日本発の独自の研究分野でもある。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第一原理計算による電子状態のレベルから解明とその結果元にしたシミュレーションにより、巨視的な物性量を予測することを目的とする。

3. 研究の方法

- (1) 従来の磁気有効ハイブリッド密度汎関数法を、これらの物質系のために改良した。
- (2) 上記手法を用いた有機磁性分子、有機金属錯体、金属クラスターの電子状態解析と特性解明した。
- (3) 第一原理計算結果を用いた、磁氣的相互作用(J)、飛び移り積分(t)やオンサイトクーロン積分(U)および異方的なスピンを表現するための磁気異方性(D, E)等の物理パラメーターの算出を実行した。
- (4) 非平衡グリーン関数法など統計力学理論

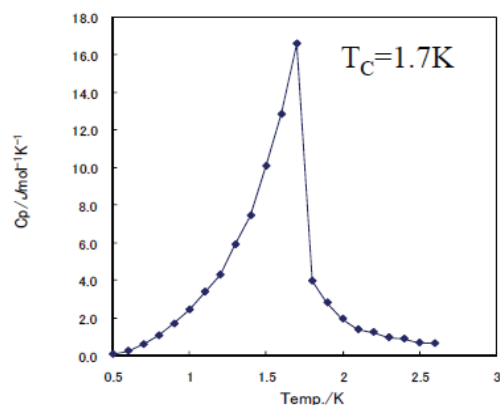
を用いたマクロ系の伝導性シミュレーションを実施した。

4. 研究成果

本研究の主な課題として対象なる分子系の電子状態を高精度電子状態計算により明らかにして、対象となる電子物性を理論計算のみにより算出することを目指している。まず、磁氣的相互作用に関しては、バルクのスピンの長距離秩序を構成するハイゼンベルグハミルトニアンの有効交換積分(J)値を求めることが主目的となる。この算出を最も古典的な純粋有機磁性体である p -NPN分子系に対して検討を行った。この分子製結晶は4つの多相を有しており、その中で β 相が強磁性相、 γ 相が反強磁性相となっている。これらの結晶から同じ積層様式となる2~5個の分子クラスターを切り出し、それらの最低及び最高スピン状態の電子状態を算出した。その結果、隣接分子から構成されるクラスターの電子状態をハイゼンベルグハミルトニアンに射影して算出した磁氣的相互作用のクラスターサイズ依存性は比較的小さい事が明らかとなった。また、 β 相では、隣接分子間が橋磁性的相互作用で三次元的な磁気秩序が構成されることから、 β 相の分子製結晶が強磁性相転移を発現することが理論計算からも実証された。また、 γ 相結晶系に対しても同様のモデルに対して理論計算を実施し、磁氣的相互作用を算出したところ分子結晶内に比較的強い強磁性的秩序が構成される二次元面が存在し、その面間が、弱い反強磁性的相互作用により接続されていることが明らかとなった。これらの磁氣的相互作用により三次元的な反強磁性的秩序が発現することが理論計算からも明らかとなった。

これらの高精度電子状態計算を基に算出された有効交換積分(J)値を基にして p -NPN分子製結晶の相転移温度の算出をイジングスピンのモンテカルロシミュレーションにより算出を行った。 β 相に関してはメトロポリスサンプリング法を基にした3次元イジングスピンモンテカルロシミュレーションを

行い、 γ 相に関してはWolff型のクラスターフリップを含んだ3次元イジングスピンモンテカルロシミュレーションを実施した。その結果、 β 、 γ 相の相転移温度は、1.6Kと1.8Kというシミュレーション結果が得られた。実測は、それぞれ0.60Kと0.65Kである。これらの比較から、シミュレーションにより、実測とおよそ1K程度の誤差で相転移温度を算出することが可能であることが明らかとな



った。

図1 β 相 p-NPNN の比熱の相転移温度の算出

また、単分子磁性体の転移温度の算出に不可欠な磁気異方性因子を密度汎関数法を用いて計算を実施し、マンガンポルフィリン二量体に対して実施し、実験値と同符号のD値の算出することが可能であることを示した。

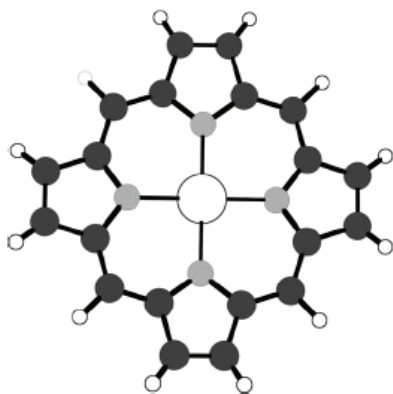


図2 マンガンポルフィリン錯体の構造

このような、磁気的異方性パラメーターを基にした量子マスター方程式を解くことによりスピンダイナミクスシミュレーションを

実施した。そして、交流磁場下におけるAC磁気感受率を理論計算から算出し、Cole-Coleプロットを理論計算から先験的に求めることも可能にしている。

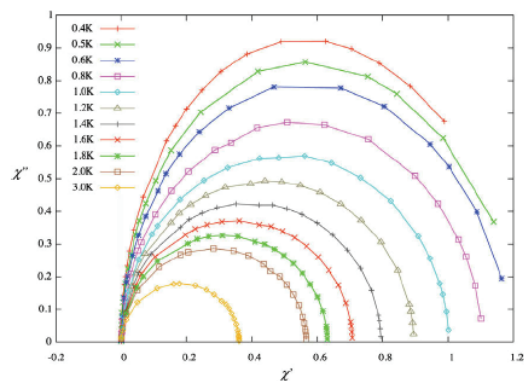


図3 理論計算から求めたCole-Cole plot

このように、実験結果を理論計算により精度良く再現できることが可能となったので、様々な物質系の実験結果の解明と予測を実施した。まず、一次元型のMMX錯体の中から、 $\text{Ni}_2(\text{dta})_4\text{I}$ と $\text{Pt}_2(\text{dta})_2\text{I}$ 錯体を対象として選択し、これらの電子状態を理論計算から明らかにした。その結果、Ni錯体は平均原子価スピン密度波(AVSDW)状態が最も安定であることが明らかになり実験結果を支持するものであった。それに対して、共に、Pt錯体もAVSDWと電荷分極(CP)、交互電荷分極(ACP)状態がそれぞれ安定な状態や準安定な状態として存在することが理論計算から示唆され、温度によって状態が変化する可能性を理論計算から示唆した。

DNAに金属元素を導入することによって一次元伝導体や新奇磁性体を創成する実験が数多くなされている。その一つとして、ヒドロキシピリドンヌクレオチド中のCu(II)イオンの磁氣的相互作用を理論計算によって詳細に検討した。実際の実験では、ESR測定から高スピン状態が得られているとの報告がある。そこで計算のモデルとしては、Cu(II)ヒドロキシピリドン二量体を用いた。このモデルクラスターの分子間距離と分子配向きを変化させることにより、様々な状態

を検討した結果、全ての状態において弱い反強磁性的相互作用が支配的であると共に基底状態にエネルギー的に近接した三重項励起状態が存在することが明らかになった。

そこでボルツマン分布を仮定して一重項と三重項の損採否が 1.5K で 7 対 3 となることから、ESR で測定された高スピン状態は熱励起であり、基底状態は低スピン状態であることを明らかにした。

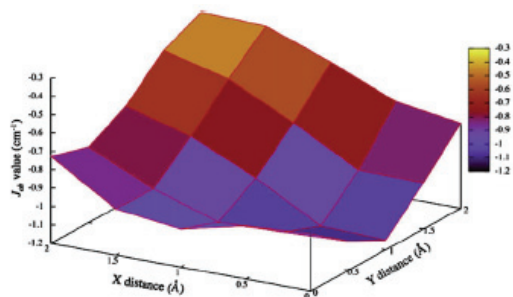


図 4 銅サレン二量体の J 値の構造依存性

また実験的には磁氣的相互作用が明らかになっていなかった Cu(II)サレンヌクレオチド系に対して理論計算を実施し、磁氣的相互作用が反強磁性的であることを先験的に予測した。この予測は 2010 年に実験からも報告され、我々の予測が正確であったことが実証された。

そして次に、開殻電子系の伝導性を密度汎関数法による電子状態解析と開殻電子系に拡張した弾性散乱グリーン関数法により予測することを検討した。Extended Metal Atom Chain (EMAC)分子では、その電気伝導性を理論計算で算出した値と実測値を比較検討した。その結果、Conductive-AFM 測定からこの分子の電流値は 1 V 下で 8 nA であると報告されているのに対して、理論計算では本系の擬縮重した HOMO-LUMO 近傍のいくつかの軌道を考慮することにより、計算値は 5.11nA で実験値を再現することができ、本手法の妥当性を示すことができた。さらに、多核金属原子を内包する人工 Metal-DNA の電気伝導性に対するスピン状態の影響を検討した。これらの系の計算結果からは、HS 状態のほうが LS 状態よりも伝

導性がよいことが分かった。これは、HS 状態での分子軌道が LS 状態の分子軌道の広がりよりも多いことに起因する。また、透過確率を調べることによりこの原因を詳細に解析することができた。

以上の結果から、マクロな電子状態を基にナノスケール及びバルクスケールで発現する巨視的物性を理論計算のみから予測解析する手法を確立できたといえる。

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〕(査読有)(計 35 件)

- ①T. Kawakami, R. Takeda, S. Nishihara, T. Saito, M. Shoji, S. Yamada, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, M. Okumura, K. Yamaguchi, Symmetry and Broken-Symmetry in molecular Orbital descriptions of unstable molecules. 3. The nature of Chemical bonds of spin frustrated systems, *J. Phys. Chem. A*, **113**, pp15281-15297 (2010).
- ②Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Spin contamination error in optimized geometry of singlet crbene by broken-symmetry method., *J. Chem. Phys. A*, **113**, pp15041-15046 (2010).
- ③Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Shigeta, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Kataoka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Sequence-dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair III: The influence of proton transfer to conductivity, *Int. J. Quant. Chem.*, **110**, pp2221-2230 (2010).
- ④Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Development of approximately spin projected energy derivatives for biradical systems, *Int. J. Quant. Chem.*, **110**, pp3053-3060 (2010).
- ⑤T. Saito, S. Nakanishi, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, MkmRCC, APUC, APUBD calculations of didehydronated species: comparison among calculated through-bond effective exchange integrals for diradicals, *Molecular Physics*, **108**, pp2533-2541 (2010).

- ⑥Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, T. Matsui, H. Miyachi, T. Kawakami, M. Okumura, Y. Kitagawa, Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in salen nucleobases, *Polyhedron*, **28**, pp1945-1949 (2009).
- ⑦M. 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**, pp1768-1775 (2009).
- ⑧T. 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**, pp2092-2096 (2009).
- ⑨Y. Kitagawa, M. Shoji, T. Saito, Y. Nakanishi, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Theoretical studies on effects of hydrogen bonds attaching to cysteine ligands on 4Fe-4S clusters, *Int. J. Quant. Chem.*, **108**, pp2881-2887 (2008).
- ⑩R. Takeda, K. Koizumi, M. Shoji, H. Nitta, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Ab initio studies on the zero-field splitting parameters of manganese porphyrin complexes, *Polyhedron*, **26**, pp2309-2312 (2007).
- ⑪M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi, Theoretical studies of magnetic interaction of organic pi-radicals on gold surface, *Polyhedron*, **26**, pp2179-2182 (2007).
- ⑫ M. shoji, K. Koizumi, R. Takeda, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, A GSO-HDFT study of noncollinear spin structures of [2Fe-2S] cluster, *Polyhedron*, **26**, pp2335-2341 (2007).

[学会発表] (計 37 件)

- ①北河康隆、HiPIP 活性中心の電子状態と水素結合の効果-量子化学からのアプローチ-、蛋白研セミナー、2010. 10. 7、大阪大学
- ②奥村光隆、擬縮重多電子系に対する理論計算-実在系へのアプローチ-、シンポジウム「電子状態の新機軸」、2010. 8. 9、分子科学研究所
- ③北河康隆、Theoretical study of electronic structures, magnetic interactions and electron conductivities of 1D-chain Ni complexes, The 60th JSCC Symposium and the 60th Anniversary

Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, 2010. 9. 27, 大阪国際交流センター

- ④奥村光隆、貴金属超微粒子の特性と接合効果、ナノ構造触媒研究会、2009. 11. 20、名古屋大
- ⑤奥村光隆、Theoretical calculations for organic and related molecular open shell compounds, 3rd Japanese Russian Workshop, 2009. 11. 17, ウェスティンホテル淡路
- ⑥北河康隆、Spin Contamination Error of Broken-Symmetry Method on Singlet Biradical Molecules, 3rd Japanese Russian Workshop, 2009. 11. 17, ウェスティンホテル淡路
- ⑦北河康隆、Vibrational frequency without Spin contamination error approximately spin projected force constant, ICCMSE2009, 2009. 9. 30, ロドスパレスホテルギリシャ
- ⑧北河康隆、MX 錯体の電子状態と磁気的相互作用に関する理論的研究、第 59 回錯体討論会、2009. 9. 26、長崎大
- ⑨長尾秀実、Theoretical Studies on Stable Structure and Noncollinear Magnetism of Aluminum Clusters, ICCMSE2007, 2007. 9. 29、ホテルマルベラ ギリシャ
- ⑩奥村光隆、Theoretical Studies on Stable Structure and Noncollinear Magnetism of Aluminum Clusters, ICCMSE2007, 2007. 9. 29、ホテルマルベラ ギリシャ

[図書] (計 3 件)

- ①奥村光隆、阪大ナノサイエンスワールド 2010、大阪大学ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究推進機構企画推進室、(2010) 総 165 ページ (142-143)
- ②奥村光隆、CMC 出版、金ナノテクノロジー-その基礎と応用-、(2010) 総 345 ページ (150-161)
- ③奥村光隆、大阪大学出版会、みず学への誘い、(2008)、総 300 ページ (32-41)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/guchi/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

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

(3) 研究分担者

北河 康隆 (KITAGAWA YASUTAKA)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：60362612

(4) 研究分担者

長尾 秀実 (NAGAO HIDEKI)
金沢大学・大学院自然科学研究科・助教
研究者番号：30291892

(5) 研究分担者

山中 秀介 (YAMANAKA SYUUSUKE)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：10324865
(H22 から研究分担者として参画)