

## p-NPNN分子の磁氣的相互作用の理論的研究

(阪大院理) ○西村洋平・庄司光男・谷口岳志・北河康隆

・川上貴資・奥村光隆・山口兆

【序】p-NPNNは分子性結晶で初めて強磁性が観測された有機分子ラジカルで、現在4つの固相がX線解析によって観測されている。さらに、実験によりその4つの固相のうち2相（ $\beta$ 相、 $\delta$ 相）は強磁性、残りの2相（ $\alpha$ 相、 $\gamma$ 相）は反強磁性であると報告されている。同じ分子から形成された固体でも、その配向の違いによって分子間の有効交換積分値が異なるためにこのような磁性の違いが現れることが予想される。そこで我々はhybrid-DFT分子軌道計算

(UB3LYP/6-31G\*\*) を用いて分子間の有効交換積分値を求め、それぞれの固相での磁性の発現のしくみを検討した。

【方法】それぞれの相で分子の配向の異なる2量体を結晶構造から取り出し、hybrid-DFT分子軌道計算(UB3LYP/6-31G\*\*)を用いて計算を実行した。この2量体間の相互作用はHeisenbergモデルのJ値を下記の式(1)を用いて求めることで評価を行った。ここで ${}^{\text{HS}}E$ 、 ${}^{\text{LS}}E$ 、 ${}^{\text{HS}}\langle S^2 \rangle$ 、 ${}^{\text{LS}}\langle S^2 \rangle$ はそれぞれ、high Spin状態のエネルギー、low Spin状態のエネルギー、high Spin状態のスピン $S$ の自乗の期待値そしてlow Spin状態のスピン $S$ の自乗の期待値である。これらの計算はGaussian98を使用して行った。

$$J = \frac{{}^{\text{LS}}E - {}^{\text{HS}}E}{{}^{\text{HS}}\langle S^2 \rangle - {}^{\text{LS}}\langle S^2 \rangle} \quad (1)$$

【結果及び考察】強磁性の代表的な相である $\beta$ 相、反強磁性の代表的な相である $\gamma$ 相に関して結果を述べる。

$\beta$ 相はFdd2の空間群に分類される結晶であり図1のような結晶構造を持つ。3種類の分子間の配置が見られる。このうち2つの配向の有効交換積分値は正となり、強磁性的な相互作用を示し、残りの1つの有効交換積分値はほぼ0で相互作用は小さかった。この計算結果は表1に示した。これにより結晶全体としては強磁性を示すことが有効交換積分値の計算により再現された。

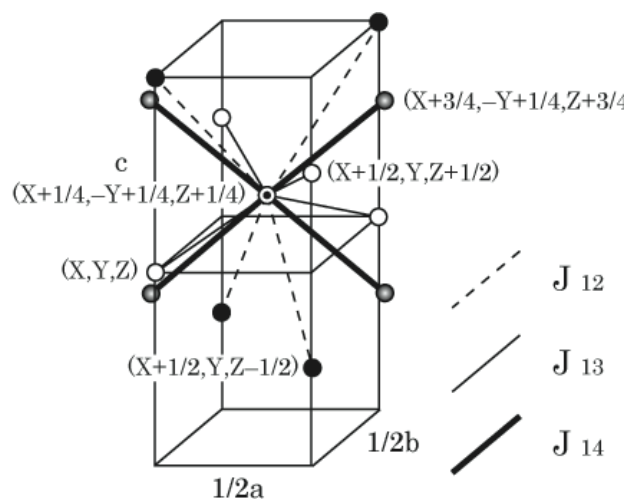


図 1 Fdd2 によって表される  $\beta$  相の結晶構造。  
線種によって有効交換積分値の異なる相  
相互作用を表した。

表 1  $\beta$ 相の有効交換積分値

$\beta$ 相	相互作用 12	相互作用 13	相互作用 14
J cm <sup>-1</sup>	0.246	0.652	0.000

$\gamma$ 相はP1の空間群に分類される結晶構造を持ち、4種類の分子間の配置が見られる。この相に関しては相互作用が強い面とその面間の相互作用について順次考察した。図2は相互作用の強い面を簡略化した図である。この面内には2種類の分子間の配置を含む。計算によって、これらの有効交換積分値が正であり、強磁性的な相互作用を示すことが分かった。

また、面間には2種類の配置があるが、これらのうち有効交換積分値の絶対値が大きいものは反強磁性的な相互作用を示すことが分かった。これらの計算結果は表2に示した。これより $\gamma$ 相では図3に表されるように、強磁性的に分子のスピンの配列した面が、反強磁性的に配列することによって結晶全体で反強磁性を示すことが予想される。

また、残りの2相に関しては当日発表する予定である。

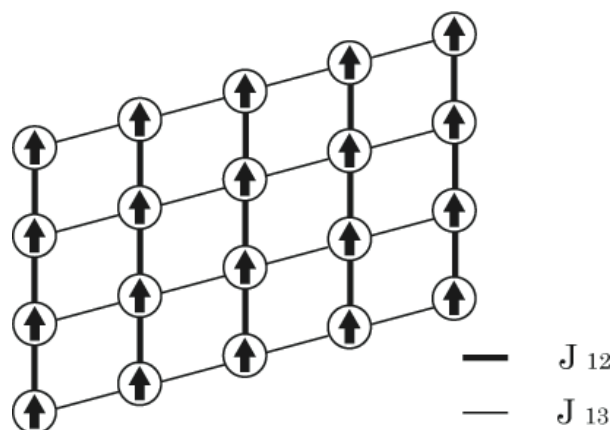


図2  $\gamma$ 相の結晶構造のうち、相互作用の強い面。線種によって有効交換積分値の異なる相互作用を表した。

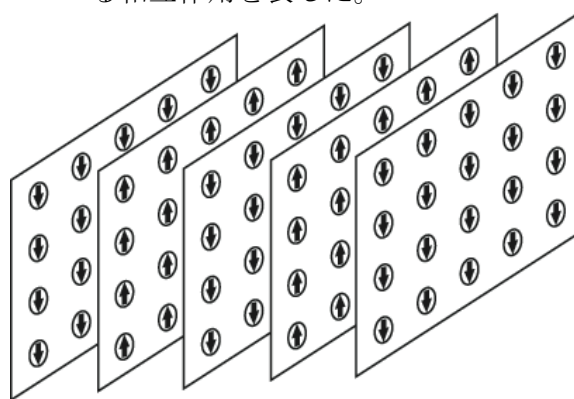


図3  $\gamma$ 相の結晶構造で強磁性的な相互作用の面が交互に並んだ図。極低温ではこのようなスピン配列をすると予想される。

表2  $\gamma$ 相の有効交換積分値

$\gamma$ 相	相互作用 12	相互作用 13	面間の相互作用	面間の相互作用
$J \text{ cm}^{-1}$	3.254	1.102	-0.024	0.009

## 参考文献

- [1] M. Okumura, K. Yamaguchi, M. Nakano and W. Mori: Chem. Phys. Lett. **207**(1993) 1.  
 [2] M. Okumura, W. Mori and K. Yamaguchi: Chem. Phys. Lett. **219**(1994) 36