

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・北河康隆・川上貴資

・奥村光隆・山口兆

【序】 p-NPNNは純粋な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。実験により、極低温において4つの固相のうちβ相は強磁性転移、γ相は反強磁性転移をすると報告されている。また、その他のα相、δ相は磁氣的な相転移は観測されていないが、高温においてそれぞれ、反強磁性的な相互作用、強磁性的な相互作用を持った常磁性が観測されている。同じ分子から形成された固体でも、その分子の配向の違いにより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】 それぞれの相で配向の異なる2量体をX線構造解析の結果から取り出し、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量体間の磁氣的な相互作用はHeisenbergモデルによる有効交換積分値J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、高スピン状態のエネルギー、低スピン状態のエネルギー、高スピン状態のスピンの自乗の期待値、そして、低スピン状態のスピン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】 Mullikenのスピンドensityの解析によると、p-NPNN分子対の計算において、図1のようなスピンド分極がエネルギー的に安定であることが分かった。このような分子内のスピンド分極の整列によって、エネルギー的に安定な近接原子間の電子スピンド分極が大きなスピンド分極を持つニトロニルニトロキシド部分に反映される。その結果、分子対全体として強磁性的な、又は反強磁性的な相互作用を示すと考えられる。このような微視的な相互作用の大きさをそれぞれの固相に見られる分子対で見積もることで、以下に示すような結果が得られた。

まず磁氣的な相転移が観測されている2相について述べる。

β相はFdd2の空間群に分類される結晶で、3次元的に広がった分子間の配向を持っている。この相では強磁性的な分子間の相互作用しか現れず、強磁性転移をすると考えられるが今回の計算から得られる転移温度は実験値よりも高いようであった。

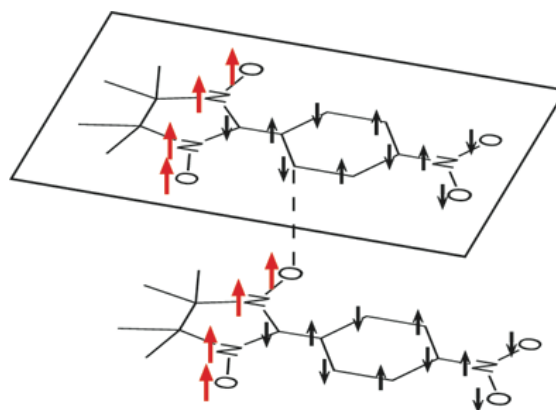


図1 p-NPNN 分子対のスピンド分極を上下の矢印で模式的に表した。

表1 β相の有効交換積分値

β相	J_{12}	J_{13}
$J \text{ cm}^{-1}$	0.246	0.652

γ 相はP1の空間群に分類される結晶構造を持つ。この相では比較的相互作用が強い面が存在する。さらにその面内には大きな有効交換積分値をもつ J_{12} という強磁性的な相互作用と、 J_{12} に比べて弱い強磁性的な相互作用を持つ J_{13} といった2種類の相互作用が見られる。これによってこの面は一軸性の強磁性相互作用を示すことが分かる。また一方で、この強磁性的な相互作用を持つ面の面間の相互作用は弱い反強磁性的であり、これによって結晶が反強磁性転移をされると考えられる。

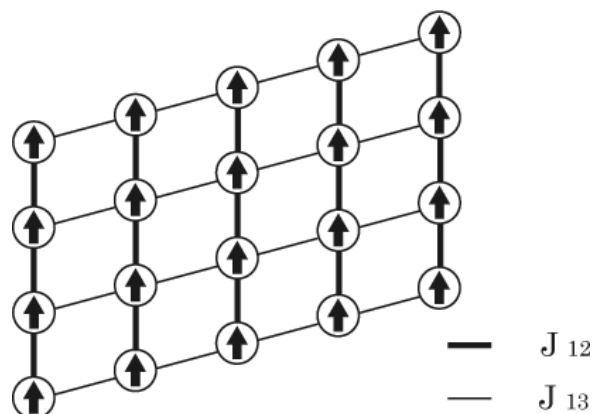


図2 γ 相の結晶構造のうち、相互作用の強い面。線種によって有効交換積分値の異なる相互作用を表した。

表1 γ 相の有効交換積分値

γ 相	J_{12}	J_{13}
J cm ⁻¹	3.254	1.102

次に磁氣的な相転移が観測されていない2相について述べる。以下の2相は常磁性の観測結果より、それぞれ反強磁性、強磁性といった異なった磁氣的相互作用を持つことが示唆されている。

α 相はP21/cの空間群を持つ。この相では図3に見られるような、他の相には見られないベンゼン環同士が平行に重なり合う分子間の配向がある。この相互作用が原因となって高温での常磁性に反強磁性的な相互作用が見られると考えられる。有効交換積分値は負の値を示し、実際にこの相互作用は反強磁性的であることが計算により明らかになった。

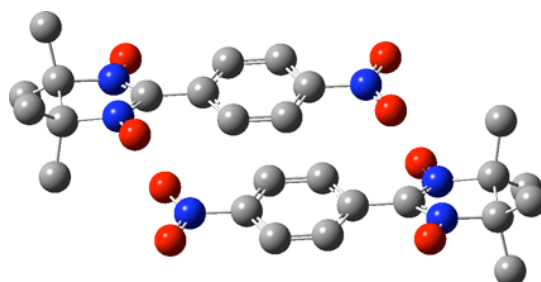


図3 α 相に見られる反強磁性的な磁氣的相互作用を持つ分子対の配向。有効交換積分値は $J = -2\text{cm}^{-1}$

δ 相はP21/cの空間群を持つ。この相では γ 相と同様、強磁性的な相互作用が比較的強い面が存在する。しかし、分子間の配向の種類が多く、相互作用の強い面内でも強い相互作用と弱い相互作用が存在するため、ブロック化された磁氣的な構造を持っていることが計算により分かった。さらに、この面間の相互作用も γ 相に比べて複雑であるが、今回の計算結果からは反強磁性的な相互作用の方が大きいようであった。

参考文献

- [1] M. Tamura, Y. Hosokoshi, D. Shiomi, M. Kinoshita, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, H. Sawa, T. Kitazawa, A. Eguchi, Y. Nishio, K. Kajita: J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 1735
- [2] M. Okumura, K. Yamaguchi, M. Nakano and W. Mori: Chem. Phys. Lett. 207(1993) 1.
- [3] M. Okumura, W. Mori and K. Yamaguchi: Chem. Phys. Lett. 219(1994) 36