



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ニトロキシド固体における有効交換相互作用と強磁性発現機構に関する理論的研究
Author(s)	奥村, 光隆
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第3324号
Issue Date	1994-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3095123
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51188
Type	doctoral thesis
File Information	000000272628.pdf

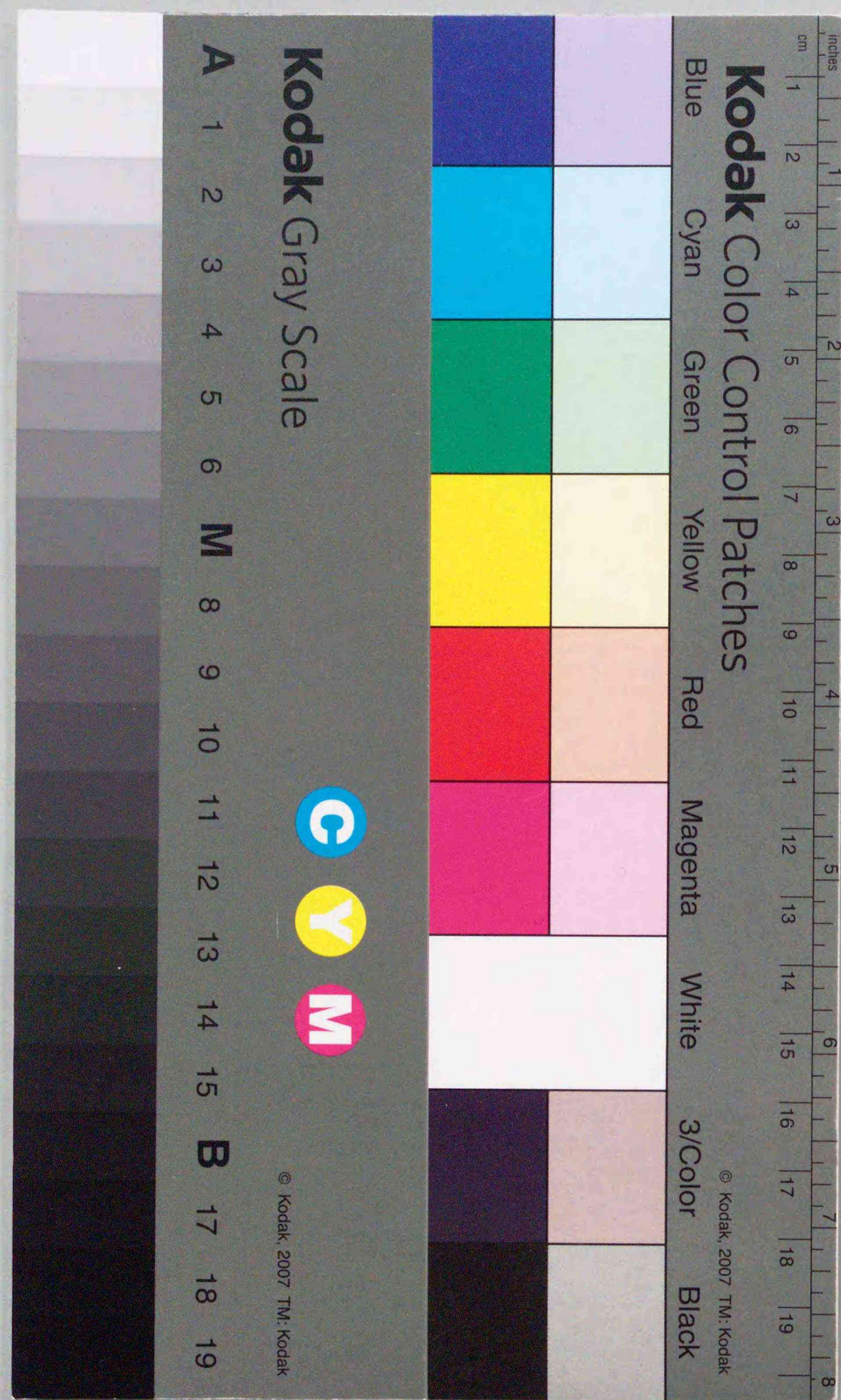


ニトロキシド固体における有効交換相互作用と
強磁性発現機構に関する理論的研究

1994

奥村光隆

北海道大学理学部
化学第二学科
量子化学講座



①

ニトロキシド固体における有効交換相互作用と
強磁性発現機構に関する理論的研究

1994

奥村光隆

北海道大学理学部
化学第二学科
量子化学講座

緒言

過去30年間にわたり、有機固体の電子物性が研究され1950年代に有機半導体、1970年代に有機金属、1980年代に有機超伝導体が、そして1990年に有機強磁性体が発見された。本研究は、そのなかで有機磁性体を選んで理論研究を行った。

通常、磁性物質というと鉄などの無機物を含むものがその大多数をしめており有機物のみで磁性を発現するという事は不可能であると考えられてきた。これはスピン源と期待される有機ラジカルの反応性が非常に高く不安定であるという特性によるものであった。この有機強磁性体に関する記述は、1963年にマッコネルによる分子間強磁性的相互作用の可能性の提案が最初のものである。その後、分子内磁氣的相互作用に関する比較的具体的な基底高スピン分子の提案を1967年に又賀らによって提案された。このときに提案された系はベンゼン環にカルベンを導入し二次元的な π ネットワークを構築するものであった。その後、伊藤らによって *m*-phenylene-bis-phenylmethylene などの基底高スピン状態を有する分子の合成に成功し、現在も精力的に研究がなされている。それに対し、有機分子間における磁化発現に関しては、1970年代の山内らによるニトロキシラジカルを持った有機反強磁性分子の合成が最初のものである。したがって、この分子が有機物で初の長距離秩序を持つ分子となった。そして1980年代に向井らによってガルビノキシルの分子間に強磁性的短距離相互作用が確認され、ついに1989年に阿波賀、丸山らによって *p*-nitrophenyl nitronyl nitroxide (*p*-NPNN) 分子の β 相分子性結晶において強磁性相互作用が発見され1991年に木下らによって0.60K以下で有機強磁性体となることが発見された。このような経緯で実験分野において、着実に有機物による長距離秩序形成が成果を挙げている。

現時点の有機磁性体合成の設計指針として考えられるのは、安定ラジカルを分子に導入し三次元的な磁氣的相互作用を実現することである。実験化学者は分子修飾に関してたいへん高度な技術を有している。しかしながら分子の積層技術に関しては、明確かつ有用な分子設計技術を保持しているわけではない。このため強磁性的相互作用を実現するために望ましいパッキングを分子に形成させる工夫をどのように盛り込むかという点が問題となっている。

このような状況下で量子化学計算を用いて新たな分子系の提案や実際に合成された分子集合系の磁氣的相互作用の理論的な解釈を行うことは、新たな分子系を設計して行くために必要欠くべからざるものであると考えられる。しかしながら実際に磁性に関するような非常に微小な量に量子化学計算を適応した例はあまりみられない。そこで磁性のような電子物性に関する理論計算を行うということは量子化学の分野から見ても大変興味深いことであるといえる。

謝 辞

筆者は北海道大学大学院理学研究科化学第二専攻博士後期課程在学中の前半の1991年4月から1992年9月までを北海道大学理学部化学第二学科量子化学講座で過ごし、後半の1992年10月以降大阪大学理学部化学科量子化学講座で過ごすこととなった。

本研究に際して終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました佐々木不可止教授、山口 兆教授（現 大阪大学理学部教授）に心より感謝いたします。

北大量子化学講座のセミナーなどにおいて本研究の内容に対する熱心な議論をしてくださった田中皓助教授（現 電気通信大教授）に深く感謝します。

阪大量子化学講座の森和亮助教授、武田定助手には、磁性の理論、実験の面からの助言を頂き大変感謝します。

本研究の実行に際し、ご協力いただきました野呂武司講師、中野雅由博士（現 阪大理学部助手）、真木 淳修士、高田一広修士、山中秀介修士の他、北海道大学理学部化学第二学科量子化学講座の皆さんに感謝いたします。

p-NPNN, m-MPYNNなどの有機磁性体の結晶データを御提供くださった東京大学の阿波賀邦夫助教授に感謝いたします。

これらの研究を行うために用いた計算機は分子科学研究所計算機センターの大型計算機 HITACHI M-680およびスーパーコンピュータ S820, および北海道大学理学部化学第二学科量子化学講座ならびに大阪大学理学部化学科量子化学講座の IBM RS/6000ワークステーションである。

また本研究で報告する分子軌道計算では、ab initio計算はGaussian92とIBMアルマデン研究所の開発したAlchemy IIを用いた。半経験的分子軌道法INDO法は当研究室で作成したものを基にしている。

目次

§ 1 序論	1
§ 2. 開殻分子間の有効交換相互作用とモデルハミルトニアン	
§ 2. 1 はじめに	4
§ 2. 2 静電的原因による磁性	4
§ 2. 3 非常に弱い磁氣的相互作用	6
§ 2. 4 スピンハミルトニアンとハイゼンベルグモデル	7
§ 2. 5 さまざまなスピン間相互作用	9
§ 2. 6 一般的な磁氣的構造の種類	9
§ 2. 7 有機物による磁性体	10
§ 2. 8 量子化学計算による有効交換相互作用の計算	12
§ 3 量子化学計算によるハイゼンベルグモデルの信頼性	
§ 3. 1 はじめに	14
§ 3. 2 ハイゼンベルグモデルと軌道平均有効交換積分値の信頼性	14
§ 3. 3 スピン分極MO法を用いた際の有効交換積分の算出	19
§ 3. 4 UHF法をもとにしたさまざまな手法によるJ値の計算	22
§ 3. 5 スピン混合による誤差とSize inconsistencyによる誤差	29
§ 3. 6 有効交換相互作用に対する基底関数依存性	31
§ 3. 7 ニトロキシドクラスターのJ値の距離依存性とサイズ依存性	31
§ 3. 8 有機ラジカルに対する最近接近似	35
§ 3. 9 まとめ	38
§ 4 分子内スピン整列規則	
§ 4. 1 はじめに	42
§ 4. 2 フント則と非結合分子軌道(NBMO)法	42
§ 4. 3 フント則とNBMO法の破綻	43
§ 4. 4 原子価結合(VB)法とハイゼンベルグモデル	47
§ 4. 5 スピン分極型MO法	48
§ 4. 6 分子内スピン非局在化規則	54
§ 4. 7 まとめ	54
§ 5 分子間スピン整列規則	
§ 5. 1 はじめに	56
§ 5. 2 ニトロキシドクラスターのJ値の積層様式依存性	56
§ 5. 3 α -ニトロニルニトロキシドクラスターの有効交換積分	59
§ 5. 4 スピン分極とスピン非局在効果に基づいたスピン整列規則	61
§ 5. 5 まとめ	64

§ 6 拡張マッコーネルモデル	
§ 6. 1 はじめに	66
§ 6. 2 INDO分子軌道法の有効性の検討	66
§ 6. 3 パラニトロフェニル α -ニトロニルニトロキシドの有効交換積分	68
§ 6. 4 拡張マッコーネルモデルの提案	72
§ 6. 4. 1 分子配向の電荷移動(CT)相互作用を基にした解釈	72
§ 6. 4. 2 拡張マッコーネルモデル	72
§ 6. 5 PNNOの電子状態と積層様式	76
§ 6. 6 同一置換基を持つPNNO分子の交換相互作用	81
§ 6. 7 まとめ	84
§ 7 PNNO分子に対する相転移温度の見積もり	
§ 7. 1 はじめに	86
§ 7. 2 PNNO分子の転移温度の見積もり	86
§ 7. 3 まとめ	90
§ 8 β 相p-NPNN分子の有効交換相互作用	
§ 8. 1 はじめに	92
§ 8. 2 強磁性相転移温度の見積り	92
§ 8. 3 p-NPNN分子の結晶構造	95
§ 8. 4 β 相 p-NPNN分子の磁氣的相互作用	95
§ 8. 5 まとめ	105
§ 9 γ 相p-NPNN分子の有効交換相互作用と反強磁性相転移温度	
§ 9. 1 はじめに	110
§ 9. 2 反強磁性的相転移に対するLangevin-Weissモデル	110
§ 9. 3 γ 相p-NPNNに対するMO計算	113
§ 9. 4 γ 相p-NPNNに対するスピン分極効果に対する自然軌道解析	122
§ 9. 5 まとめ	125
§ 10 m-MPYNNカチオンの有効交換相互作用	
§ 10. 1 はじめに	128
§ 10. 2 m-MPYNNの構造	128
§ 10. 3 m-MPYNNに対する理論計算	128
§ 10. 4 まとめ	136
§ 11 総括	139
Appendix (1) n量体に対する有効交換積分の求め方	142
参考文献	146

§ 1 序論

本研究の目的として次の3点が挙げられる。

- (1) 量子化学計算に用いられるさまざまな手法の有効性の検証
- (2) 量子化学計算によるハイゼンベルグモデルを用いた有効交換積分の計算と相転移温度の見積り
- (3) 有機物における磁性発現の機構の解明と、新たな磁気的相互作用の提案

このような観点から有機磁性について検討することにする。本論文において、主に安定ラジカルであるニトロキシドを含んだ有機物質を扱った。

本論文の概要は以下のとおりである。まず第2章で開殻分子間の有効交換相互作用とハイゼンベルグハミルトニアン等の磁性に関する一般論を述べる。第3章で、第2章で提案したハイゼンベルグモデルの有機ラジカル分子への適用が妥当であるかどうかをモデル分子を用いて非経験的分子軌道計算によって検討した。このなかでさまざまな電子相関手法を用いた非経験的分子軌道計算の比較を行い、われわれの近似の確かさを検討した。第4章で分子内におけるスピン秩序形成とその定性的解釈を行う方法を明らかにする。第5章では、さらに分子間の立体的な配置も考慮した分子間スピン整列則を提案する。第6章ではさらに大きな分子系への適用を考えて半経験的分子軌道法のINDO法の有効交換相互作用に対する適用と第5章で提案したスピン整列規則の実際への応用としての拡張マッコーンネルモデルについて考察する。これらの議論を基に実際の系の有効交換相互作用の理論計算と相転移温度の推定に関する計算結果と、その解釈について第7章でPNNOモデル分子系の相転移温度の見積もり、第8章で β 相p-NPNN、第9章で γ 相p-NPNN、そして第10章でm-MPYNNについての有効交換相互作用と相転移温度の推定について述べる。そして最後に第11章でこれらの研究で得られた有機磁性体に関する知見についてまとめることにする。

§ 2. 開殻分子間の有効交換相互作用と モデルハミルトニアン

§ 2. 1 はじめに

一般に物質のスピン状態や分子間相互作用などの短距離秩序や長距離秩序を形成する磁氣的相互作用と呼ばれるものには、(i)磁気双極子相互作用や(ii)スピン軌道相互作用、(iii)静電的な電子・電子相互作用などが挙げられる。この3つの相互作用のうち(i)と(ii)は有機物では一般に大変小さな値しか示さないで、主な磁氣的長距離秩序を形成する原因は、(iii)の静電的な電子・電子相互作用である。この見地から、われわれは第一近似として、磁気双極子やスピン軌道相互作用を無視し、電子・電子相互作用だけを考慮することにする。局在スピン間の相互作用を見積もるスピンハミルトニアンとして、ハイゼンベルグハミルトニアンが挙げられる。このハミルトニアンではスピン間の相互作用がすべて有効交換積分 J_{ab} 値に押し込められている。一般にこの値は、実験結果をフィッティングすることによって得られるパラメーターであった。しかし理論的に分子間の有効交換相互作用を検討するには、有効交換積分を分子軌道計算で求める必要がある。そこで本章では磁性理論におけるハイゼンベルグモデルの取扱い^{1,2,3)}と分子軌道法によるそれらの取扱いについて説明を行うことにする。

§ 2. 2 静電的原因による磁性

際立った磁性に関する現象として強磁性と呼ばれるものがある。この固体は、磁場がなくても自発磁化とよばれる磁気モーメントを持つ現象である。磁場がかかっていない状況で強磁性体のモーメントが平行に向いているという事実はスピンモーメント間に磁氣的相互作用が存在しているためと考えられる。もし磁氣的相互作用が存在しないなら、おのおのの磁気モーメントは熱的な散乱をうけて勝手な方向を向き全体としては磁気モーメントは残らないと考えられる。これに対して反強磁性体といわれる物質は、磁場がかけられていない状態で全体としての磁気モーメントはゼロになっているが、隣接モーメント間の相互作用は反平行に並ぶように秩序化されている。これらの模式図は図2-1に示した。これらの磁気モーメントの相

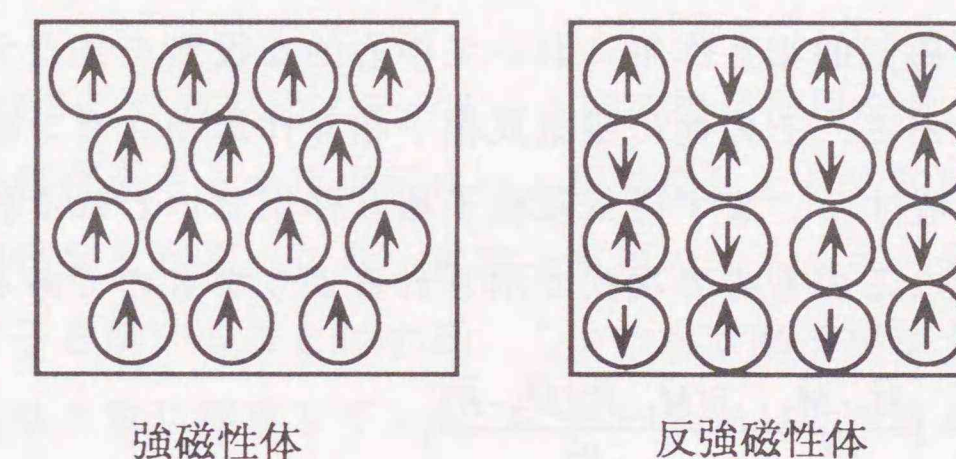


図2-1. 一般的な磁性体

相互作用の理論のなかで現われる問題点としては、モーメント間の磁氣的相互作用は磁気双極子・双極子相互作用を直接介してか、あるいはあまり直接的ではないがスピン軌道相互作用を介して生じる磁場から生まれると期待するであろう。しかしこれらは有機物ではあまり重要でない。はるかに重要な磁氣的相互作用の原因は、通常の静電的な電子・電子相互作用である。

§ 2. 3 非常に弱い磁氣的相互作用

前節で述べたように磁氣的相互作用において中心的な役割を果たすのが静電的な電子・電子相互作用である。その他に磁気双極子相互作用やスピン軌道相互作用と呼ばれる相互作用が存在する。まず磁気双極子相互作用といわれる相互作用は磁気異方性や磁歪の原因となるのもので次式で示されるようなものである。

$$V_{md} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{R^3} - \frac{3(\vec{M}_1 \cdot \vec{R})(\vec{M}_2 \cdot \vec{R})}{R^5} \right] \quad (2-1)$$

ここで M_1 は磁気モーメント、 R は磁気モーメント間の距離を示している。大まかな計算としてこの式の第1項に $R=1\text{\AA}$, $M_1=M_2=M_0$ (ボーア磁子) で磁気モーメントが同じ向きで一直線に並ぶような場合の値がおよそ 0.4cm^{-1} となる。またこの相互作用は二つのスピン間の距離の3乗に逆比例している。このために磁気双極子相互作用は交換相互作用に比べると非常に小さな値となることは明らかである。

次にスピン軌道相互作用であるがこれはDiracの相対論的な電子の方程式から出てくるものでSchrödinger方程式に対する小さい相対論的補正項の1つである。これがNaやClなどのレベルのdoublet分離の原因となっている。この項は次のような形式で与えられる。

$$V_{so} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (2-2)$$

特に $V(r) = -Ze^2/r$ であれば

$$\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{Ze^2}{r^3}$$

となるから、これを電子の密度分布に関して平均したものでおきかえれば $\langle r^{-3} \rangle$ に比例することになる。これらの相互作用は通常の分子軌道法による計算では考慮されていないものである。本研究で行った分子軌道計算でも有機物におけるスピン軌道相互作用は非常に小さい寄与しかないとして無視している。

§ 2. 4 スピンハミルトニアンとハイゼンベルグモデル

絶縁体で $S=1/2$ の二つのスピンモーメント間の相互作用を考えてみることにする。このスピンが平行にそろるか反平行になるかで全体として基底状態が三重項と一重項の二つの状態が生まれる。この一重項三重項のエネルギー分裂の具体的な例として二個の水素原子を用いることにする。二つの水素原子核が十分に離れているとすると、基底状態は4重に縮重している。これらを少し近づけると原子間の相互作用によって $S=0$ と $S=1$ に縮退がとける。これらの励起はその他の励起に比べて低いエネルギーで起こる。この様な条件下ではこの四つの状態が全系の状態を決定するのに重要な役割を演ずる。すなわち高エネルギーの状態を無視してこれら四つの状態で分子の状態を代表させることが可能である。この分子の状態を四つの最低状態の線型結合で表わすときには、その固有値は四つの状態が張る空間で、元のハミルトニアンの固有値と同じであり、その固有関数は対応する状態のスピンを与えるようなスピンハミルトニアンを演算子を使うと便利である。

この様な2スピンモーメント間のスピンハミルトニアンを作るには、各電子のスピン演算子は $S_i^2 = 1/2(1/2+1) = 3/4$ を満たし、全スピン S は

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \frac{3}{2} + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (2-3)$$

を満足するものである。 S^2 はスピン S の状態で固有値 $S(S+1)$ を持つので、演算子 S_1, S_2 は一重項で $-3/4$ で三重項で $1/4$ である。したがって演算子は

$$H = -\frac{1}{2} - 2J_{12}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (2-4)$$

となり、望んだ通りのスピンハミルトニアンになっている。このスピンハミルトニアンはエネルギーの原点を再定義することにより、定数項を省き、

$$H = -2J_{12}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (2-5)$$

と書ける。

このスピンハミルトニアンはスピンの数が $N=2$ のような特別な場合だけを再現するのではなく、 N が一般の場合にも非常に簡潔な式で表わすことができる。しかしながらこの様な簡単な式であるにもかかわらず低い励起エネルギー準位について多くの情報を含んでいる。このような場合にも二つのスピンの場合の形式で対をとったものの和で

$$H = -\sum_{a,b} 2J_{ab}\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (2-6)$$

ここで

$$\begin{aligned} \hat{S}_a &= \sum_i \hat{S}_{ai} \quad (i \in a) \\ \hat{S}_b &= \sum_j \hat{S}_{bj} \quad (j \in b) \\ J_{ab} &= \sum_i \sum_j J_{aibj} \end{aligned}$$

と表わすことができる。この様な形式で表わされるスピンハミルトニアンはハイゼンベルグスピンハミルトニアン⁴⁾と呼ばれている。J値は有効交換積分と呼ばれている。 S_{ai} はサイトaに存在するラジカル軌道iを意味し、 J_{aibj} はその間の各軌道有効交換積分を表わしている。 J_{ab} は J_{aibj} の和となって表されており全体の有効交換積分は各軌道の有効交換積分の平均値として表される。この平均値を軌道平均有効交換積分と名付けることにする。ただしこの様な形式で相互作用が表わされるのは全てのスピンを持つサイトが十分に離れていて電子波動関数の重なりが非常に小さいことが必要である。

§ 2. 5 さまざまなスピン間相互作用

前節で示した相互作用は直接交換相互作用 (direct exchange interaction) といわれるものである。これは二つのイオンの電子間の直接クーロン相互作用から生じたものである。しかし実際の系はこのようなものだけではない。たとえば二つの磁性スピンサイトが非磁性イオンなどで隔てられている場合もある。このような場合でも磁性スピンは相互作用を非磁性イオンを介して及ぼしあうことが可能である。このような相互作用の形式を超交換相互作用 (super exchange interaction) という。希土類金属の部分的に満たされたf電子のあいだには、また別の磁氣的相互作用が働く。f電子は伝導電子との相互作用を通して結合する。この機構を間接相互作用 (indirect interaction) と呼ぶ。金属においては伝導電子自体に重要な交換相互作用が存在し、これを遍歴交換 (itinerant exchange) と呼ぶ。

§ 2. 6 一般的な磁氣的構造の種類

物質中の磁気モーメントは相互作用がなければモーメント間には外場が無い限りどのような温度でも無秩序状態になる。そしてスピンモーメントを平均するとゼロになっている。しかし一部の個体では個々の磁気モーメントは臨界温度 T_c 以下で平均のベクトルモーメントがゼロでなくなる。このような状態を磁氣的な秩序状態にあるという。

磁氣的秩序にある物質の局所モーメントの和をとったとき、全体として磁化密度があるときと無いときがある。もし磁化密度がゼロでなければ自発磁化 (spontaneous magnetization) といわれる巨視的な全体としての磁化密度があらわれる。この状態を強磁性 (ferromagnetism) という。

次に局所的にはスピンモーメントが反平行になるが局所モーメントの和がゼロになる状態を反強磁性 (antiferromagnetism) という。

単純な強磁性体では、すべての局所モーメントは同じ大きさと平均の方向を以っている。同様に単純な反強磁性体では局所モーメントが同じ構造の互いに入込んだ副格子にのっているときに起こる。各副格子内ではスピンモーメントは同じ大きさ

と平均の方向を持っているが副格子間ではスピンモーメントの方向が反対を向いている。スピンモーメントの大きさが同じである様な単純な場合ではなく各副格子のスピンモーメントの大きさが違う場合でしかもモーメントの方向が反対を向いている場合を特にフェリ磁性体 (ferrimagnet) とよぶ。

§ 2. 7 有機物による磁性体

これまでは一般的な磁性物質についての説明を行った。このような物質系で磁性発現のスピンソースとなるのは金属原子のd電子やf電子であった。これに対して有機物で磁性を発現させるには金属原子のスピンソースにかわるものを用いなければならない。これには通常、p電子の不対電子を用いるほかにはない。このスピンソースとなる電子の違いが有機物における磁性体の合成の障害となっていた。なぜならこれらの有機物ラジカルは一般に反応性が高く、すぐにスピンソースが消滅してしまうからである。この問題は、多くの合成化学者によって現在も検討されている。話を進めるために今ここに安定ラジカルがあると仮定する。このラジカルソースから有機磁性体をつくるにはいくつかの道筋が考えられる。その関係を図2-2に示した。まず磁性体を構成するための安定ラジカルが重合してそのラジカル間が強磁性的に相互作用すると基底高スピン分子を合成したことになる。これらの分子をうまく積層することによって有機高分子強磁性体が構成される。またこの際、隣接する分子のスピンモーメントの大きさが違うものが反強磁性的積層した場合には有機高分子フェリ磁性体が構成される。これが高分子をもとにした磁性体である。次に分子性結晶を構成する場合を考える。この場合は構成分子の基底スピン多重度は $S = 1/2$ などと決して大きくないが三次元的な磁氣的相互作用が可能になるような分子修飾を行なう。このようにして強磁性体を合成することも可能であるし、スピンモーメントの大きさが違うものを用いることも可能である。また二種類の間のスピン相互作用が反強磁性的となってもこのような場合には分子結晶性のフェリ磁性体となる。これが有機物で強磁性体を実現する経路である。ただしこれらの分子配向を制御する確実な手段はまだ完全に確立されていないので合成化学者のセンス依存してしまう。これらの制御方法は今後の問題である。

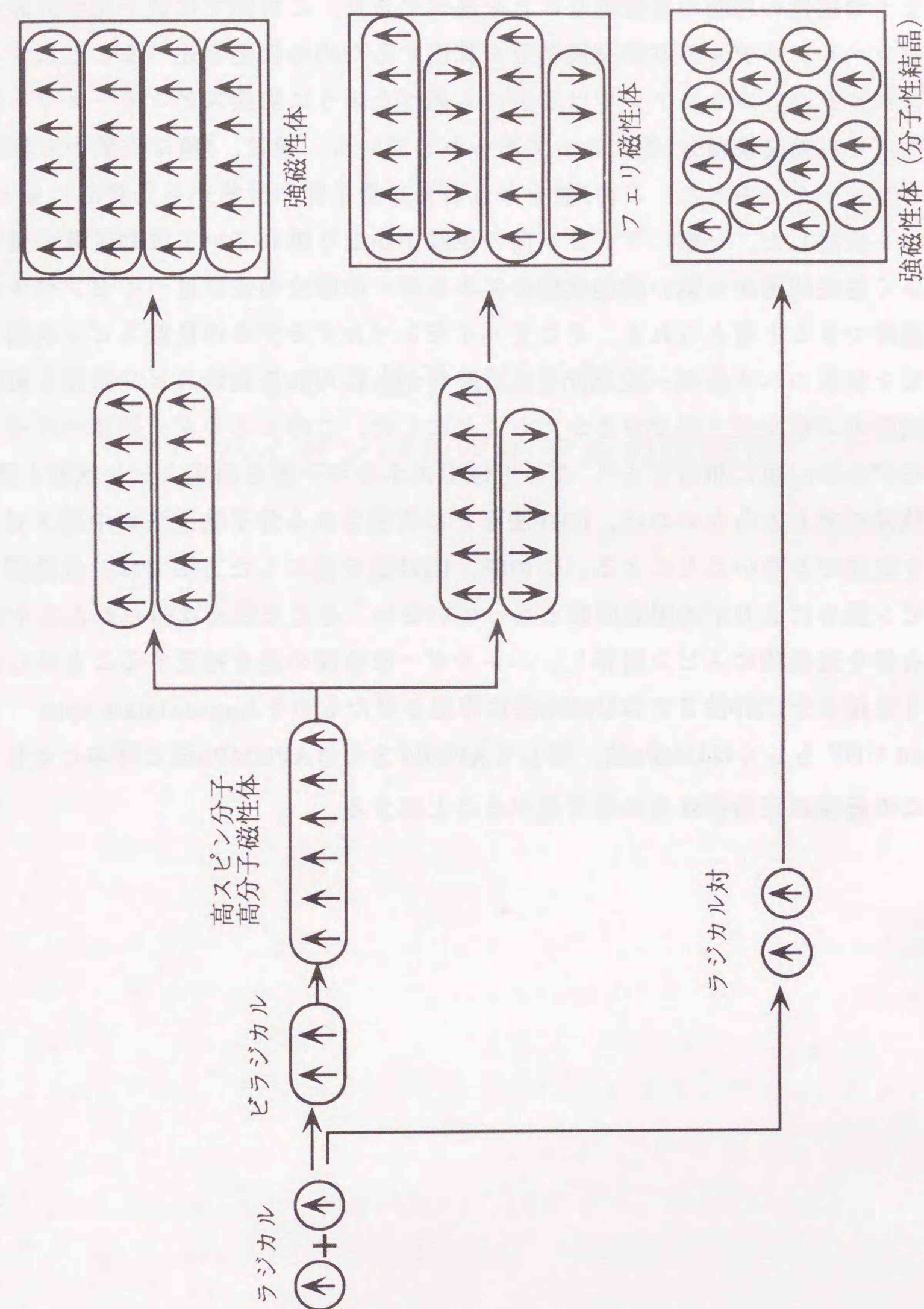


図2-2. 有機強磁性体の形成

§ 2. 8 量子化学計算による有効交換相互作用の計算

前節までで磁性の理論の基礎的なことを述べてきた。この節では量子化学計算からハイゼンベルグモデルの有効交換積分を算出するための仮定を述べることにする。ハイゼンベルグハミルトニアンでは以前にも述べたように隣接スピンモーメント間の相互作用を有効交換積分 J 値によってあらわしている。通常、 J 値は実験から算出されるパラメータであった。この J 値をわれわれは量子化学計算から先験的にもとめる手段を検討した。一般にラジカル間の距離がかなり離れていて波動関数の重なりが小さく基底状態から低い励起状態のエネルギーの準位の並びはハイゼンベルグ近似が適用できると考えられる。そこでハイゼンベルグモデルの最低スピン状態と最高スピン状態のエネルギー差を分子軌道計算から得られる最低スピン状態と最高スピン状態のエネルギー差をおきかえることにした。このエネルギー差はハイゼンベルグモデルの nJ 値に相当する⁹⁾。この近似でエネルギー差を基底スピン状態と第一励起状態の差ととらないのは、UHF法などに代表される分子軌道法が中間スピン状態を記述できないことによる。この際、UHF法を基にした方法では、波動関数がスピン混合により S^2 の固有関数となっていない。そこで我々は得られたエネルギー固有値を近似的にスピン射影し、エネルギー準位間の差を補正することにした。このような補正をUHF法またはUMPn法に作用させたものをApproximate spin projected UHF もしくはUMPn法、略してAPUHFまたはAPUMPn法と呼ぶことにする。この近似の正当性は次の章で述べることにする。

§ 3 量子化学計算による ハイゼンベルグモデルの信頼性

§ 3. 1 はじめに

ラジカルスピンを持つ分子間の有効交換相互作用が定性的に理論計算から求めることが可能になれば高スピン分子および有機強磁性体の設計に大変役立つ^{1,2,3)}。以前からポリカルベン分子の基底スピン状態決定のためにスピン非制限型分子軌道 (unrestricted Hartree-Fock MO : UHF MO) 計算⁴⁾が行われてきた。そしてこの計算を基に中性ポリカルベン分子系の基底スピン状態に対する定性的な予測を行った^{5,6,7)}。しかしながら分子軌道計算から得られるスピン状態間のエネルギー差をハイゼンベルグモデルで近似することの妥当性およびスピン非制限型分子軌道計算を用いた計算結果に対する信頼性についての検討を包括的に取り扱ってはいなかった。そこで本章では、ハイゼンベルグモデルによる近似と軌道平均有効交換積分の妥当性、UHF,RHFのそれぞれを基にした電子相関法の有効交換積分を取り扱う上での問題点を検討した。また本章で用いた手法の略記号を章末に示した。

§ 3. 2 ハイゼンベルグモデルと軌道平均有効交換積分値の信頼性

まずハイゼンベルグモデルと軌道平均有効交換積分の信頼性について検討することにする。まずこれらを検討するため代表的なモデルラジカル分子として図3-1Aに示した三重項methylene二量体を用いることにした。この図3-1Aに示したface-to-faceに積層した二量体は各CH₂分子が σ , π のSOMOを持っており分子間距離が離れたところでは4つのSOMOを持つことになる。したがってCACSCF計算を行うには最低限、active spaceとしてこのSOMOに属する4電子4分子軌道[4,4]を考慮しなければならない。またこの系をVB的にみると、この[4,4]系では2つの一重項、3つの三重項、1つの5重項のスピン状態をとることが可能である。ハイゼンベルグモデルを用いると4つのSOMO間の相互作用は図3-1Aのような関係となり、式で表わすと以下ようになる。

$$H = -2(J_{12}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + J_{34}\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4) - 2(J_{13}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + J_{24}\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 + J_{14}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + J_{23}\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) \quad (3-1)$$

ここで J_{nm} はSOMO m と n との間の有効交換積分を表わしている。これらの J 値のうち、face-to-faceのC_{2v}対称をもつ二量体では、 J_{12} と J_{34} および J_{23} と J_{14} が同じ値とな

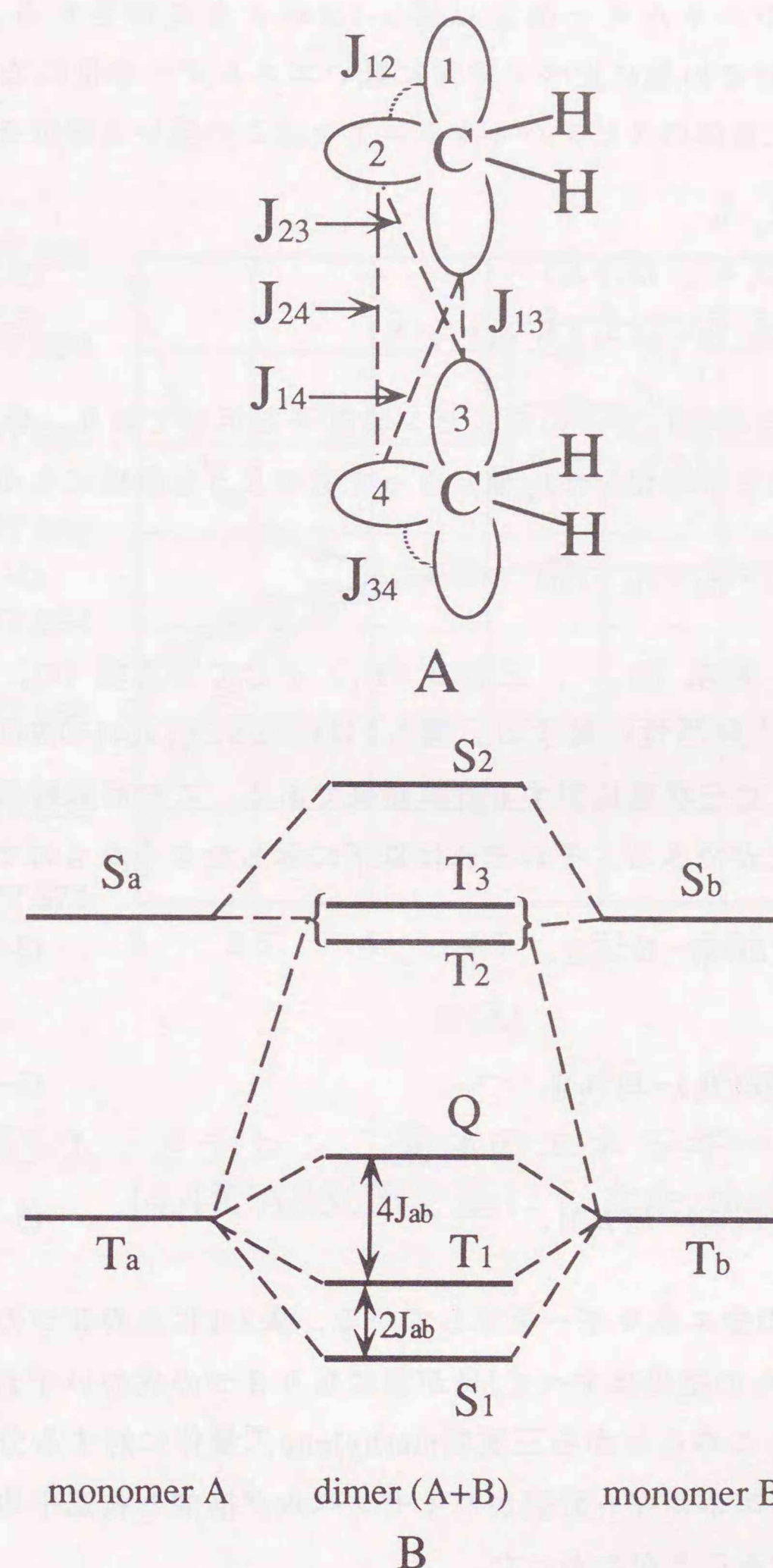


図3-1. (A)三重項メチレン二量体のハイゼンベルグモデル
によるSOMO間の有効交換積分
(B) メチレン二量体のエネルギー図

る. このJ値と6つのエネルギー準位は図3-1Bのように示される. このうち S_1 , T_1 , Q の三準位はその他に比べて非常に低いエネルギー準位になっている. このため, この CH_2 二量体のスピンハミルトニアンはこの低い3準位を用いて

$$H = -2J_{ab}\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b$$

$$= -2J_{ab}(\hat{S}_1 + \hat{S}_2) \cdot (\hat{S}_3 + \hat{S}_4) \quad (3-2a)$$

$$= -2J_{ab}(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) \quad (3-2b)$$

となる. ここで S_a, S_b は各 CH_2 分子の全スピン演算子を示しており, 分子間 J_{ab} 値は分子軌道間の相互作用を平均化した J_{ab} 値となって次のような関係になる.

$$J_{ab} = \frac{1}{4}(J_{13} + J_{24} + J_{14} + J_{23}) \quad (3-3)$$

低いところにある一重項 (S_1), 三重項 (T_1) そして5重項 (Q) 状態はそれぞれ $^1A_1, ^3B_2, ^5A_1$ という対称性に属する. 図3-2はCASSCF[4,4]のNOを元にした second order(SO)-CI の三状態に関する計算結果である. この計算結果から3種類の J_{ab} 値を定義することができる. それぞれは以下に示したようなものである.

$$J_{ab}(1) = \frac{1}{6}[E(^1A_1) - E(^5A_1)], \quad (3-4a)$$

$$J_{ab}(2) = \frac{1}{4}[E(^3B_2) - E(^5A_1)], \quad (3-4b)$$

$$J_{ab}(3) = \frac{1}{2}[E(^1A_1) - E(^3B_2)], \quad (3-4c)$$

ここで $E(X)$ は各状態の全エネルギーを示している. 表3-1に上の3つの式で計算したJ値を示した. これらの結果はすべてJ値が負になり3つの式のいずれから得た値もたいへん似ている. このことから三重項methylen二量体に対する分子軌道計算から得られた状態間のエネルギー分裂がハイゼンベルグ描像と軌道平均有効交換相互作用を用いて表わせることがわかった.

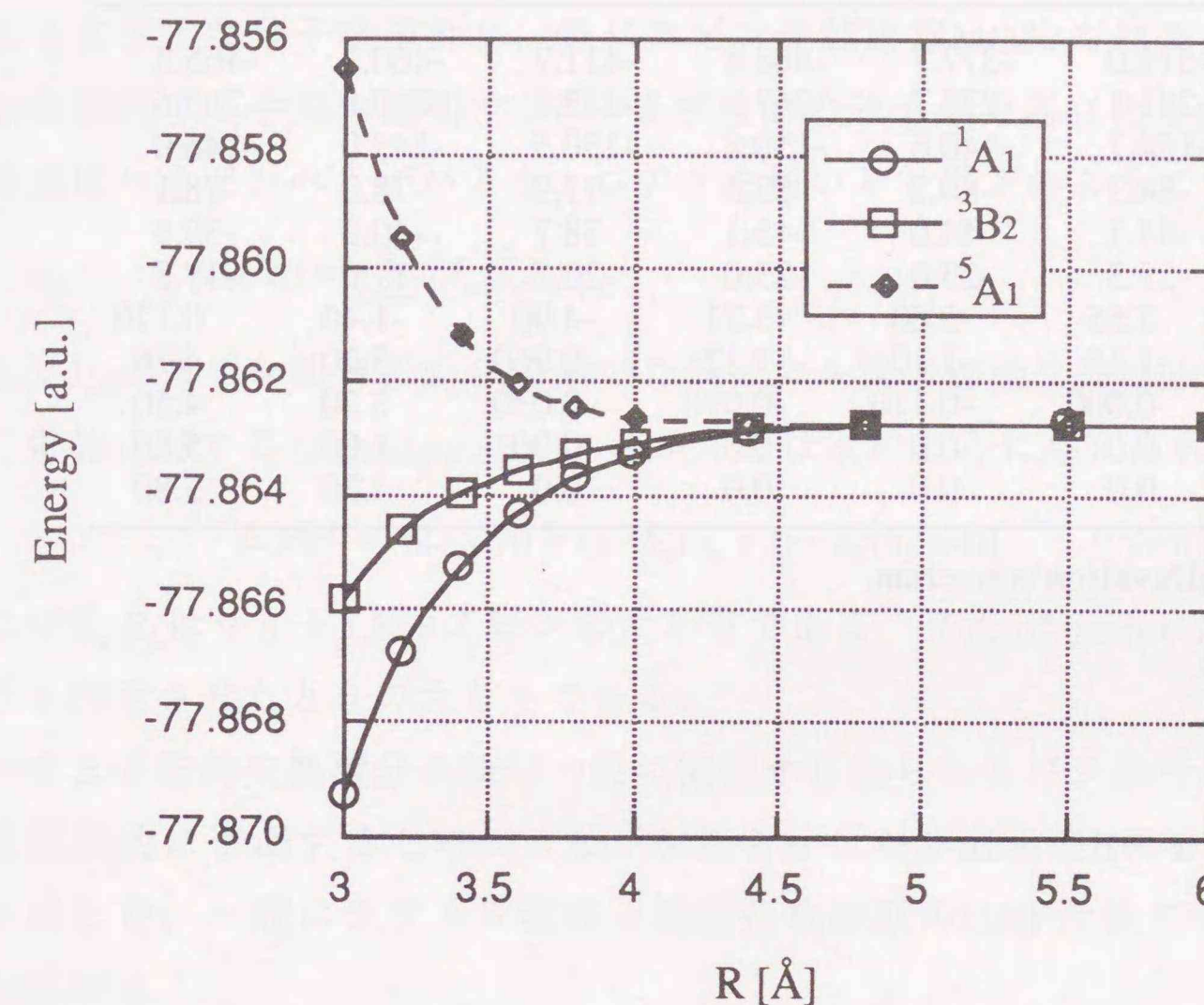


図3-2. メチレン二量体のエネルギー曲線
[4,4]CASSCFを基にしたsecond-order CI

表3-1. 三重項メチレン二量体の有効交換相互積分 $J_{ab}(\text{cm}^{-1})^a)$

R(Å)	SO-CI			APUMP4	CASSCF	MRSDCI	MRSDCI ^{b)}
	$J_{ab}(1)$	$J_{ab}(2)$	$J_{ab}(3)$	$J_{ab}(1)$	$J_{ab}(1)$	$J_{ab}(1)$	$J_{ab}(1)$
3.0	-466.6	-511.0	-377.7	-468.8	-411.7	-460.1	-465.8
3.2	-266.3	-281.1	-236.7	-267.5	-233.1	-260.8	-263.6
3.4	-150.0	-154.7	-140.6	-150.8	-130.5	-145.0	-146.0
3.6	-82.9	-84.3	-80.2	-83.5	-71.9	-78.2	-78.1
3.8	-44.7	-45.1	-44.0	-45.1	-38.7	-40.2	-39.5
4.0	-23.4	-23.3	-23.0	-23.0	-20.2	-19.0	-17.8
4.4	-5.65	-5.65	-5.60	-5.71	-4.90	-1.40	0.120
4.8	-1.13	-1.15	-1.10	-1.12	-0.960	3.20	4.70
5.5	-0.037	0.000	-0.110	-0.090	-0.030	3.20	4.50
6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.001	4.00	5.50
10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.20	5.80

a) 4-31G basis set. b) Davidson correction.

§ 3. 3 スピン分極MO法を用いた際の有効交換積分の算出

前節で、モデル分子のカルベン二量体に対するスピン制限型分子軌道法を基にした電子相関法でのハイゼンベルグモデルの適用が可能であることがわかった。本節ではさまざまな分子軌道計算、特にスピン非制限型MO法の結果を用いて有効交換積分を算出する手順を説明する⁸⁾。まず目的の分子系で局在化したスピンの交換相互作用はハイゼンベルグハミルトニアンを用いると以下ようになる。

$$H(HB) = -\sum 2J_{ab}\hat{S}_a\hat{S}_b \quad (3-5)$$

ここで J_{ab} はスピン演算子 S_a, S_b を用いたラジカル間の有効交換積分である。したがって二量体に対するexchange splitエネルギーは次のように与えられる。

$${}^{2i+1}E(HB) = -2J_{ab}[i(i+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)] \quad (3-6)$$

ここで S_a, S_b はサイトa, bのスピンの大きさである。また i は全系に対する全スピン演算子を作用させたときの大きさである。

いままで有効交換積分の値は一般に実験から得られるパラメータであった。この値を先験的に予測するためにスピン射影を行った非制限型HF(UHF)計算を用いることにした。一般にラジカル種の一重項基底状態のUHF計算によって求められた分子軌道は

$$\psi_n^{\alpha, \beta} = (\cos \theta_n) \times \phi_n \pm (\sin \theta_n) \times \phi_n^* \quad (n=1, \dots) \quad (3-7)$$

の形で表わされる。ここで ϕ_n と ϕ_n^* は n 番目の近似的な自然軌道の結合性と反結合性分子軌道である。UHF計算で得られる計算結果はエネルギーの固有関数ではあるが、 $\langle S^2 \rangle$ の固有関数にならないということが知られており、このことをスピン混合という。そのためUHF計算で得られる一重項の波動関数は次のような形になる。

$${}^1\psi(UHF) = \left| \psi_1^+ \bar{\psi}_1^- \psi_2^+ \bar{\psi}_2^- \dots \psi_n^+ \bar{\psi}_n^- \right| = \sum_{i=0}^n C(2i+1) {}^{2i+1}\phi(PUHF) \quad (3-8)$$

ここで $C(2i+1)$ と ${}^{2i+1}\phi(PUHF)$ は $2i+1$ のスピン多重度の展開係数と波動関数である。UHF解の全エネルギーと全スピン固有値は $(n+1)$ のPUHF解を用いて次のように書き直すことができる。

$${}^1E(\text{UHF}) = \sum_{i=0}^n C^2(2i+1) {}^{2i+1}E(\text{PUHF}), \quad (3-9a)$$

$${}^1\langle \hat{S}^2 \rangle = \sum_{i=0}^n C^2(2i+1) i(i+1), \quad (3-9b)$$

ここで

$$\sum_{i=0}^n C^2(2i+1) = 1. \quad (3-9c)$$

の条件を満たしている。また最高スピン状態のスピン混合は無視できるので

$${}^{2n+1}E(\text{UHF}) \equiv {}^{2n+1}E(\text{PUHF}), \quad (3-10a)$$

$${}^{2n+1}\langle \hat{S}^2 \rangle(\text{UHF}) \equiv {}^{2n+1}\langle \hat{S}^2 \rangle(\text{PUHF}). \quad (3-10b)$$

と定義することができる。

有効交換積分を計算するために、 ${}^1\text{UHF}$ (4-9a)と ${}^{2n+1}\text{UHF}$ (4-10a)の全エネルギーは式(3-6)のハイゼンベルグモデルから得られるエネルギーレベルから次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} {}^1E(\text{UHF}) &= \sum_{i=0}^n C^2(2i+1) \{-J_{ab}[i(i+1) - 2(\frac{n}{2})(\frac{n}{2}+1)]\} \\ &= -J_{ab} {}^1\langle \hat{S}^2 \rangle(\text{UHF}) + J_{ab} n(\frac{n}{2}+1), \end{aligned} \quad (3-11a)$$

$${}^{2n+1}E(\text{UHF}) = -J_{ab} n(n+1) + J_{ab} n(\frac{n}{2}+1). \quad (3-11b)$$

これより有効交換積分 J_{ab} は次のようにして計算することができる。

$$J_{ab} = [{}^1E(\text{UHF}) - {}^{2n+1}E(\text{UHF})] / [n(n+1) - {}^1\langle \hat{S}^2 \rangle(\text{UHF})] \quad (3-12a)$$

PUHF計算とハイゼンベルグモデルを用いた有効交換積分の算出法は一般の開殻分子系にも適用することができる。これらの系に対する有効交換積分は最高スピン

状態と最低スピン状態の差を使って

$$J_{ab} = [{}^1E(X) - {}^{2n+1}E(X)] / [{}^{HS}\langle \hat{S}^2 \rangle(X) - {}^{LS}\langle \hat{S}^2 \rangle(X)] \quad (X=\text{PUHF}, \text{MR-CI}) \quad (3-12b)$$

となる。ここで最高スピン状態のスピン混合は小さいものと仮定している。この計算はUHFレベルだけでなく、Møller-Plessetの摂動計算や多配置CI計算などの電子相関を取り入れた計算にも適応できる。ここで式(3-12b)の分母の $\hat{S}^2$ の固有値は各種手法に対する $\hat{S}^2$ の固有値を示している。しかし通常のプログラムパッケージでUMP2より高次の摂動計算においてその S^2 の固有値を与えるものは、あまりみかけない。これは $\hat{S}^2$ の固有値を得るための計算が非常に複雑であることに由来する。そこで次に示したような式を用いて ${}^W\langle \hat{S}^2 \rangle(Y)$ の値をUMP2の値を基にして手法Yの値を外挿した。

$${}^W\langle \hat{S}^2 \rangle(Y) = {}^W\langle \hat{S}^2 \rangle(\text{UMP2}) + f [{}^W\langle \hat{S}^2 \rangle(\text{UMP2}) - {}^W\langle \hat{S}^2 \rangle(\text{UHF})], \quad (3-13a)$$

ここでfは次のように示されるものである。

$$f = [{}^WE(Y) - {}^WE(\text{UMP2})] / [{}^WE(\text{UMP2}) - {}^WE(\text{UHF})]. \quad (3-13b)$$

スピン射影を施した計算結果はハイゼンベルグモデルの有効交換積分を与える。

なぜならこれは波動関数が $\hat{S}^2$ と $\hat{S}_z$ の両方の固有関数となっているからである。線型接続されたn個のラジカルを持つ一次元鎖のハイゼンベルグモデルの有効交換積分値Jは次のようにして与えられる。

$$\begin{aligned} J_{ab}[M](Y) &= \Delta E_{\text{total}} / \Delta[M] \\ &= [{}^{LS}E(Y) - {}^{HS}E(Y)] / \Delta[M], \end{aligned} \quad (3-14)$$

ここで ${}^WE(Y)$ (W=LS, HS)は手法Yによるスピン状態Wの全エネルギーを示す。分母の $\Delta[M]$ は次のように定義される。

$$\Delta[\text{Heienberg}(1)] = {}^{HS}\langle \hat{S}^2 \rangle(Y) - {}^{LS}\langle \hat{S}^2 \rangle(Y) \quad (n \leq 3) \quad (3-15a)$$

$$[\text{Heienberg}(2)] = \begin{cases} 4(2n-1)s^2 & (n:\text{even}) \\ 8ns^2 & (n:\text{odd}) \end{cases} \quad (3-15b)$$

ここで $\langle S^2 \rangle(Y)$ と S はそれぞれ手法 Y の W スピン状態のスピン角運動量とラジカルサイトのスピンの大きさをそれぞれ示す。式(3-15a)はUHF計算から得られるエネルギーや $\hat{S}^2$ の固有値を用いて有効交換積分を求める場合であるがこの式の形式で書けるのはサイト数が3以下の場合である。それに対して式(3-15b)はいかなる大きさの一次元鎖の中での有効交換相互作用を見積もった方法である。ただしここで n は各副格子のサイト数で even の時が全体で $2n$ 個, odd の時が全体で $2n-1$ 個の時を表している。この式の導出は Appendix(1) に示した。一般にこの二つの計算法から得られる結果は二量体などでは等しいので三量体以下では式(3-15a)を用いて、四量体以上では式(3-15b)を用いることにした。

§ 3. 4 UHF法をもとにしたさまざまな手法による J 値の計算

前節で述べた近似的なスピン射影をUHF法を基にしたさまざまな手法に施すことによって三重項カルベンのカラスタに対する有効交換相互作用を求めた。UHFを基にした電子相関法と UNO-CASSCF と SOCI を用いた三重項 methylene 二量体 ($R=3.0\text{\AA}$) の高スピンと低スピン状態の全エネルギーとエネルギー差と J 値を表 3-2 に示した。また表 3-3 に post UHF 法の式(3-15)による $\langle S^2 \rangle(Y)$ の外挿値を示した。表 3-2, 3-3 から次のことがわかる。

- (1) 図 3-1 に示したような geminal タイプの積層ではすべての計算結果が反強磁性を示す負の値になった。
- (2) UMP2, UMP4, UHF coupled cluster double (UCCD), UHF quadratic single and double CI (QCISD) そして三重項励起を摂動によってとりこんだ QCISD(T) による J 値の計算結果は大変似ている。
- (3) 低スピン状態の S^2 の固有値はどれもおよそ 2 ぐらいの値を示しているので J 値の計算にスピン射影が必要であることを示している。
- (4) APUMP2, APUMP4 と APUCCD 法⁹⁾ によるハイゼンベルグ型の J 値は SO-CI による J 値に近い。
- (5) Shlegel 型の 3 重に射影した UMP2 (PMP2) ($l=3$), PMP4 ($l=3$) と QCISD(T)

表 3-2. 各種分子軌道計算法による三重項メチレン二量体の最低スピン状態と最高スピン状態間のエネルギー差と有効交換積分 (cm^{-1})

Method	$^L S E_{\text{total}}$	$^H S E_{\text{total}}$	$\Delta E_{\text{total}}^{\text{c)}} (J_{\text{ab}})^{\text{d)}}$
UHF	-77.838907	-77.831595	-1604
APUHF	-77.842486	-77.831595	-2390(-398)
PUHF($l=1$)	-79.096926	-77.834674	-27450(-4575)
PUHF($l=2$)	-77.834059	-77.834658	-131(-22)
PUHF($l=3$)	-77.847033	-77.834658	-2715(-4525)
CASSCF[4,4]	-77.779439	-77.767808	-2522(-420)
UMP2	-78.004346	-77.995786	-1878
APUMP2	-78.008465	-77.995786	-2782(-464)
PUMP2($l=1$)	-79.252179	-77.997868	-275223(-45871)
PUMP2($l=2$)	-77.999495	-77.997853	-360(-60)
PUMP2($l=3$)	-78.012451	-77.997853	-3203(-534)
SO-CI ^{f)}	-77.977467	-77.964498	-2846(-474)
UMP4	-78.039833	-77.031074	-1922
PUMP4($l=1$)	-78.044033	-78.031074	-2845(-474)
PUMP4($l=2$)	-79.287577	-78.033405	-275193(-45866)
PUMP4($l=3$)	-78.034985	-78.032391	-569(-95)
SO-CI ^{g)}	-77.992532	-77.979284	-2908(-485)
UHF CCD(UCCD)	-78.038148	-78.029577	-1881
APUCCD	-78.042347	-78.029577	-2803(-467)
UHF CCDST4(UCCD)	-78.042945	-78.033958	-1973
APUCCDST4	-78.047253	-78.033958	-2918(-486)
UHF QCISD	-78.040697	-78.031480	-2022
APUHF QCISD	-78.045116	-78.031480	-2993(-499)
UHF QCISD(T)	-78.043922	-78.034329	-2105
APUHF QCISD(T)	-78.048520	-78.034329	-3115(-519)

a) $R(\text{CH})=1.08\text{\AA}$; $\angle\text{HCH}=120^\circ$; $R(\text{CC})=3.0\text{\AA}$. b) 6-31G* basis set. c) 式(3-13)
d) スピン射影を行って J_{ab} 値 (Heisenberg 型) を求めた. e) スピン斜影のレベル
f) Second-order (SO) CI. g) デビッドソンの補正.

表3-3. post Hartree-Fock法による低スピンと高スピン状態の $\langle S^2 \rangle$ の値^{a)}

Method	$(\text{CH}_2)_2$		$(\text{H}_2\text{NO})_2$	
	LS $\langle S^2 \rangle$	HS $\langle S^2 \rangle$	LS $\langle S^2 \rangle$	HS $\langle S^2 \rangle$
UHF	1.9802	6.0263	1.0171	2.0179
UMP2	1.9523	6.0092	1.0015	2.0027
UMP4	1.9463	6.0055	1.0002	2.0014
UCCD	1.9466	6.0057	1.0007	2.0019
UCCDST4	1.9458	6.0052	1.0001	2.0014
UQCISD	1.9462	6.0055	1.0002	2.0014
UQCISD(T)	1.9456	6.0052	0.9999	2.0012

a)式(3-13)による.

法によるJ値は似た値を示している.

(6) UHF Natural orbital (UNO)を試行関数にしての4電子4軌道のCASSCFによるJ値の絶対値はAPUHFの結果より約6%大きい.

(1)の結論は岩村らの実験結果と一致している.(4)の結論からAPUMP2法は有機ラジカルクラスターのハイゼンベルグ型のJ値の計算に対してSO-CI法の代わりに使うことができる.(6)の結論により,APUHF法はUNO-CASSCF法¹⁰⁻¹²⁾の代わりとして大きな系に適応できる.

ここで得られた結論を確かめるために,図3-3Aに示したnitroxide二量体に対して同様の計算を行った.その結果は表3-3と3-4に示した.これらの表から次の結論が得られた.

(1) 図3-3Aのnitroxide二量体のハイゼンベルグ型のJ値はすべて負の値を示す.

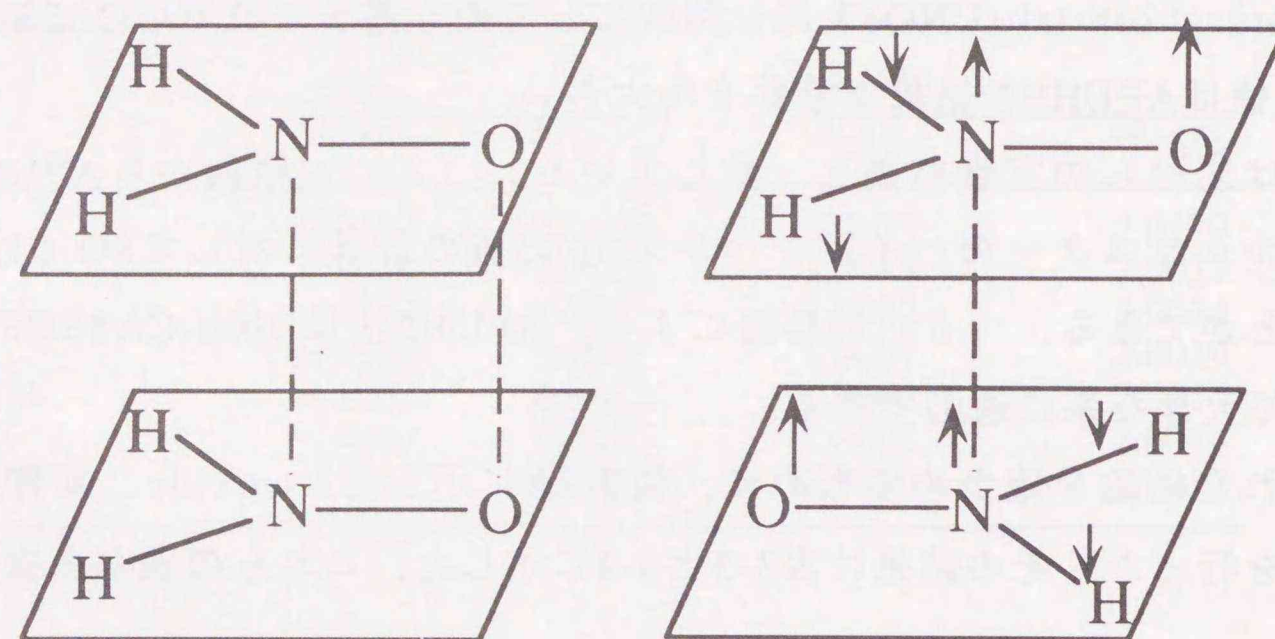
(2) UHFを基にした電子相関法の低スピン状態の $^{LS}\langle S^2 \rangle$ (Y)値はすべて約1.0でJ値の計算のためにスピン射影が必要である.

(3) APUMP2,APUMP4,APUCCDST4,APUHF QCISDそしてAPUHF QCISD(T)法によるハイゼンベルグモデルのJ値の計算結果はSO-CI法による結果と大変近い.

(4) Schlegel型¹³⁾のPUMP2(l=1)とPUMP4(l=1)法によるJ値の大きさは一重項状態の過大な安定化によってSO-CIの計算結果より非常に大きくなっている.この状況はUMPn法に対してl=2,3のようなmultiple spin projectionを行っても改善されない.

(5) APUHF法によるJ値はUNO-CASSCF[m,m](m=4,6)法によるものと大変近い値を示す.

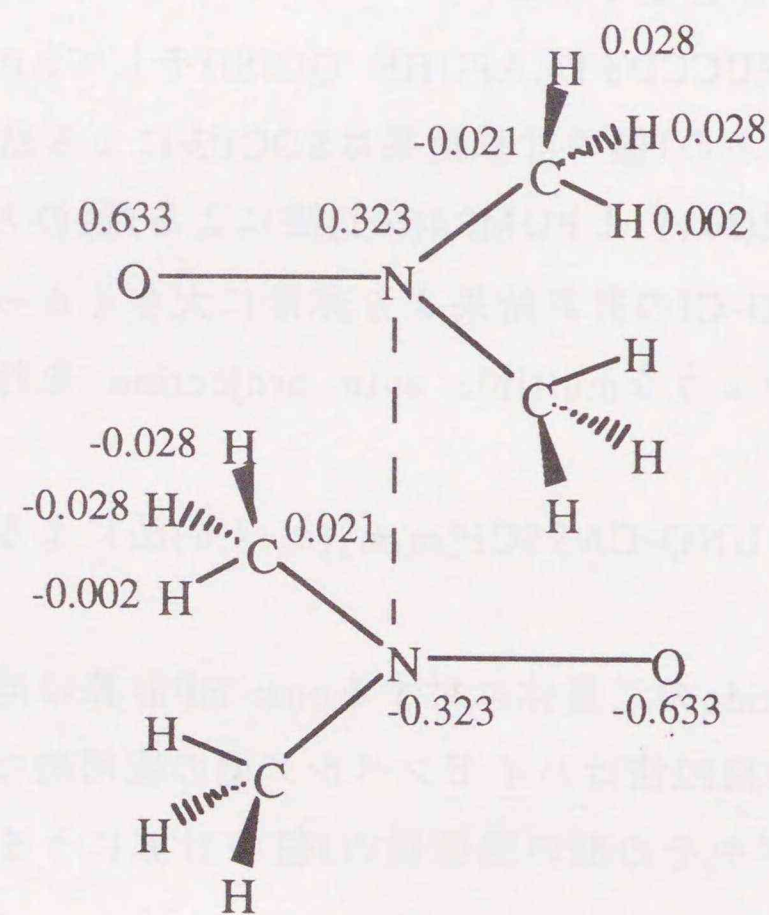
三重項 methyleneとnitroxideの二量体に対するpost-HF計算は同様の結果を示した.これらの計算から,APUMP2法はハイゼンベルグ型の実用的な計算法である.これらの手法はニトロキシドやその他の開殻種のJ値の計算にうまく適応できる¹⁴⁻¹⁷⁾.



(A)

(B)

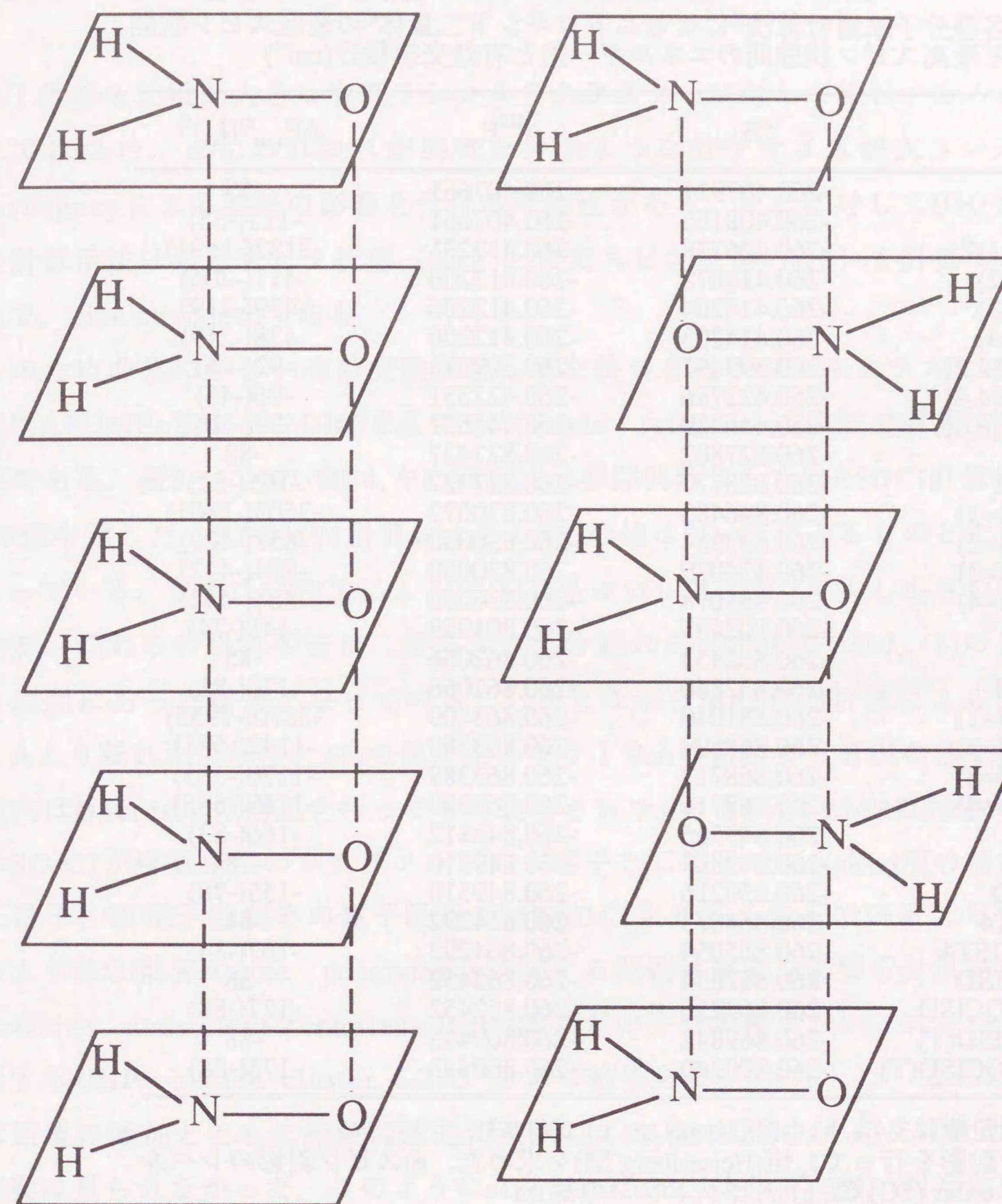
基底三重項状態のスピン密度



数字は一重項のスピン密度

(C)

図3-3 (A-C). ニトロキシドモデル分子の積層図



(D)

(E)

図3-3 (D,E). ニトロキシドモデル分子の積層図

表3-4. 各種分子軌道計算法^{b)}によるニトロキシド二量体^{a)}の最低スピン状態と最高スピン状態間のエネルギー差と有効交換積分(cm^{-1})

Method	$^{\text{LS}}E_{\text{total}}$	$^{\text{HS}}E_{\text{total}}$	$\Delta E_{\text{total}}^{\text{c)}(J_{\text{ab}})^{\text{d)}}$
UHF	-260.407911	-260.407661	-55
APUHF	-260.408165	-260.407661	-111(-55)
PUHF(l=1) ^{e)}	-260.426728	-260.412231	-3182(-1591)
PUHF(l=2)	-260.414078	-260.412206	-411(-206)
PUHF(l=3)	-260.414204	-260.412206	-439(-219)
PUHF(l=4)	-260.414203	-260.412206	-438(-219)
CASSCF[2,2]	-260.399491	-260.399073	-92(-46)
CASSCF[4,4]	-260.422786	-260.422351	-96(-48)
CASSCF[6,6]	-260.446089	-260.445637	-99(-50)
UMP2	-260.827802	-260.827427	-82
APUMP2	-260.828177	-260.827427	-165(-82)
PUMP2(l=1)	-260.846485	-260.830072	-3603(-1801)
PUMP2(l=2)	-260.833954	-260.830050	-857(-429)
PUMP2(l=3)	-260.834079	-260.830050	-884(-442)
PUMP2(l=4)	-260.834078	-260.830050	-884(-442)
SO-CI ^{f)}	-260.802635	-260.801959	-148(-74)
UMP4	-260.862453	-260.862066	-85
APUMP4	-260.862840	-260.862066	-170(-85)
PUMP4(l=1)	-260.881040	-260.863409	-3870(-1935)
PUMP4(l=2)	-260.868592	-260.863389	-1142(-571)
PUMP4(l=3)	-260.868717	-260.863389	-1170(-585)
PUMP4(l=4)	-260.868716	-260.863389	-1169(-585)
SO-CI ^{g)}	-260.849566	-260.848812	-166(-83)
UCCD	-260.849863	-260.849510	-78
APUCCD	-260.850216	-260.849510	-155(-78)
UCCDST4	-260.864673	-260.864292	-84
APUCCDST4	-260.865054	-260.864292	-167(-84)
UHF QCISD	-260.862854	-260.862452	-88
APUHF QCISD	-260.863256	-260.862452	-177(-88)
UHF QCISD(T)	-260.869842	-260.869443	-88
APUHF QCISD(T)	-260.870240	-260.869443	-175(-88)

a) 分子間距離は3.4Å. b) 4-31G basis set. c) 式(3-13)

d) スピン射影を行って J_{ab} 値(Heisenberg 型)を求めた. e) スピン斜影のレベル

f) Second-order (SO) CI. g) デビッドソンの補正.

§ 3. 5 スピン混合による誤差とSize inconsistencyによる誤差

CI 計算を比較的大きな有機ラジカルのクラスターに対して実行するのは容易なことではない. またわれわれが興味を持つような分子サイズが大きい系はsize inconsistencyによる誤差の影響を受ける可能性がある. これに対してUHF法を基にした計算手法は最低スピン状態 (LS) と最高スピン状態 (HS) を計算することが可能で, size consistentである.

このため非常に小さい有効交換相互作用を持つ有機ラジカルクラスターの $J_{\text{ab}}(1)$ の値はAPUMPn法などのUHFを基にしたsingle referenceの手法で計算することが可能である. 表3-1にAPUMP4, やCASSCFを参照関数にしたMRSDCI計算による $J_{\text{ab}}(1)$ の値を示した. APUMP4計算による $J_{\text{ab}}(1)$ の値はSO-CIによるものとたいへん似かよっている. またCASSCFによる $J_{\text{ab}}(1)$ の値はSO-CIに比べて少し小さい値となっている. これらの計算手法は二量体間が十分離れた10Å地点では $J_{\text{ab}}(1)$ の値が0となり理屈にあった結果となっている. しかしながらMRSDCI計算による計算結果は4 Åより離れた領域で $J_{\text{ab}}(1)$ の値が正となり10 Åの距離でも有限の値を持つ. この傾向はDavidsonの補正を行っても改善されない. SO-CIとMRSDCIの主な違いはSO-CIが解離極限のフラグメントの一電子と二電子のunlinked項の積に対応する三電子, 四電子励起等の電子励起をMRSDCIより多く含んでいることである. このようにCI計算のsize consistencyに関する問題は重要な影響を計算結果に与えるためsize consistentなcoupled-cluster法などの手法が好ましい. カルベン二量体に関するUHF coupled cluster 6-31G*計算の結果を表3-5に示した. これによるとJ値は距離の増加とともに指数関数的に減少しておりMRSDCIで起こったようなJ値の挙動は見られなかった. このようにsize consistencyは非常に弱い相互作用領域で計算手法の持つ性質として大変重要なものとなってくる. このことからMR many-body perturbation(MBPT)やcoupled-cluster(CC)法が好ましいと思われる. しかし得られた計算結果と岩村らの実験結果との比較から, APUMP4などの方法は定性的な議論を進めていく上でも有効な方法であるということがわかった. またハイゼンベルグモデルを用いたJ値の計算においてMRSDCI法のsize inconsistencyによる誤差と比較してもこの近似スピン補正がそれほど問題ないこともわかった. 制限CI法が有機ラジカルクラスターのthrough spaceの交換相互作用の算出で近似が崩

表3-5. メチレン二量体のUHF CC/6-31G*法によるJ値(cm^{-1})の計算

R[Å]	APUHF	APUMP2	APUMP4	APUCCSD	APUCCSD(T)
3.0	-387	-455	-469	-503	-524
3.2	-219	-260	-268	-279	-288
3.4	-123	-146	-151	-155	-158
3.6	-67.7	-81.1	-83.5	-84.6	-86.0
3.8	-36.4	-43.9	-45.1	-45.4	-45.9
4.0	-19.0	-23.0	-23.6	-23.6	-23.9
4.4	-4.62	-5.58	-5.71	-5.69	-5.72
4.8	-0.912	-1.10	-1.12	-1.11	-1.12
5.5	-0.030	-0.035	-0.036	-0.037	-0.037
6.0	-0.0016	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002
10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

れることが文献18に報告されている。

§ 3. 6 有効交換相互作用に対する基底関数依存性¹⁷⁾

前節までで得られた結果からUHF法を基にした電子相関補正を行うAPUMPn法はスピン制限CI法などの高精度計算と同等に磁気的相互作用の先験的予測を行うのにたいへん有効な方法であることがわかった。そこで本節ではこの方法を用いた際のJ値に対する基底関数の関係を明確にすることにした。ここではモデル分子として図3-3Aに示した積層の H_2NO 二量体に関してSTO-3G,4-31G,6-31G*,6-311G*,6-31G+PDといった分子軌道計算に良く使われる基底関数を用いてそのJ値を比較して見ることにした。これらの結果は表3-6に示してある。この表からは次のようなことが結論づけられる。

(1) このモデル分子に対するJ値はすべての手法、すべての基底関数で負となった。

(2) 分子間距離が3Åの時、STO-3Gより自由度の高い4-31Gなどの基底関数を使うことにより7倍程度J値の絶対値が大きくなる。

(3) APUHF法によって計算されたJ値より4-31G,6-31G*を使って計算しAPUMPn法の計算結果のほうが約60%ほど大きくなる。

以上の結果をまとめるとJ値に関して半定量的な結果を得るためには少なくともAPUMP2/4-31Gを使う必要がある。しかしながら比較的大きな系に関してはAPUHF/STO-3Gを用いても定性的な議論は可能である。

§ 3. 7 ニトロキシドクラスターのJ値の距離依存性とサイズ依存性

この節では、さきほどから用いているニトロキシドモデル分子二量体の図3-3Aと図3-3Bの積層様式のJ値の距離依存性を調べることにした。この計算では基底関数として4-31G、手法としてはAPUMP2法を用いた。これらの結果は図3-4Aに示した。図3-3Aの積層様式のJ値は負(反強磁性的)で距離の増加とともに指数関数

表3-6. H_2NO 二量体の有効交換積分の基底関数，電子相関補正の依存性

Method	R(Å)	STO-3G	4-31G	6-31G*	6-311G**	6-31G+PD
APUMP1	3.0	-36.09	-237.35	-267.82	-277.57	-
	3.4	-3.05	-54.73	-64.08	-69.61	-82.69
APUMP2	3.0	-49.26	-369.55	-408.95	-419.45	-
	3.4	-4.35	-82.37	-93.87	-99.97	-137.01
APUMP3	3.0	-49.74	-341.98	-368.43	-	-
	3.4	-4.39	-76.37	-84.65	-	-103.89
APUMP4	3.0	-51.94	-375.72	-406.14	-	-
	3.4	-4.61	-84.89	-94.29	-	-144.87

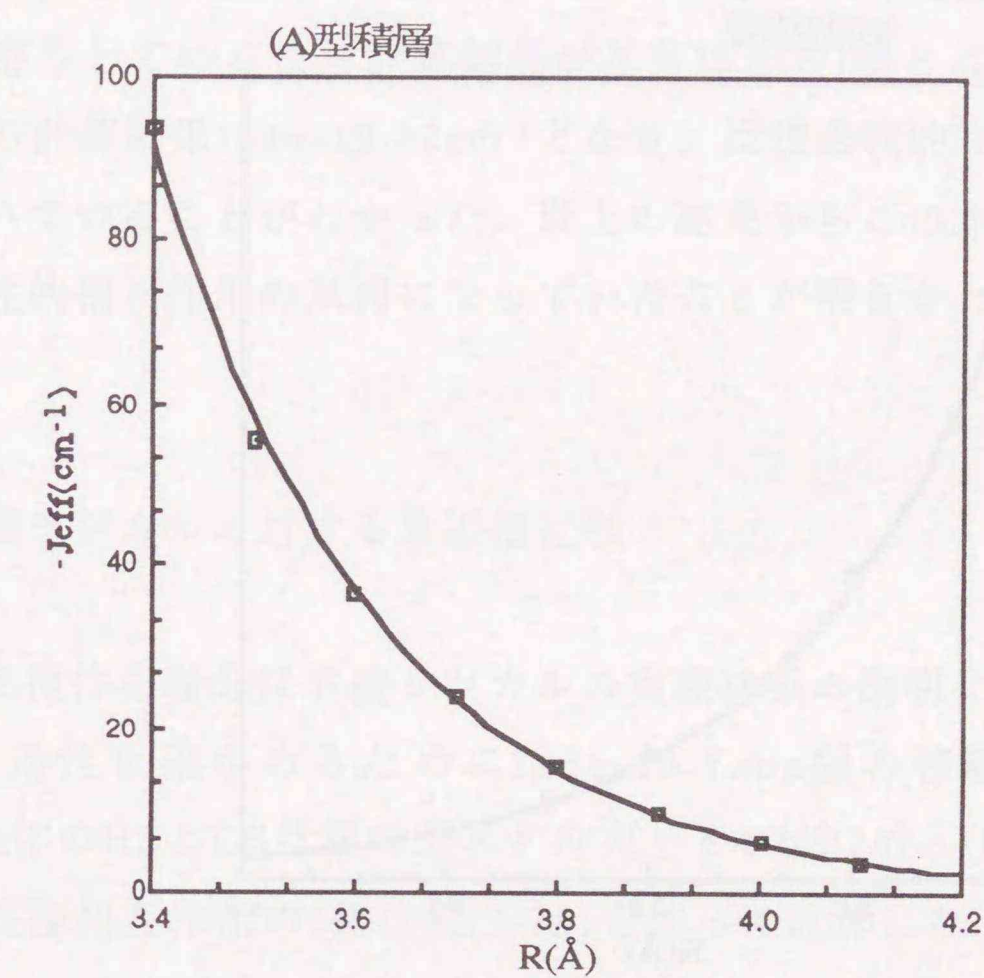


図3-4A. H_2NO 二量体の有効交換積分の距離依存性

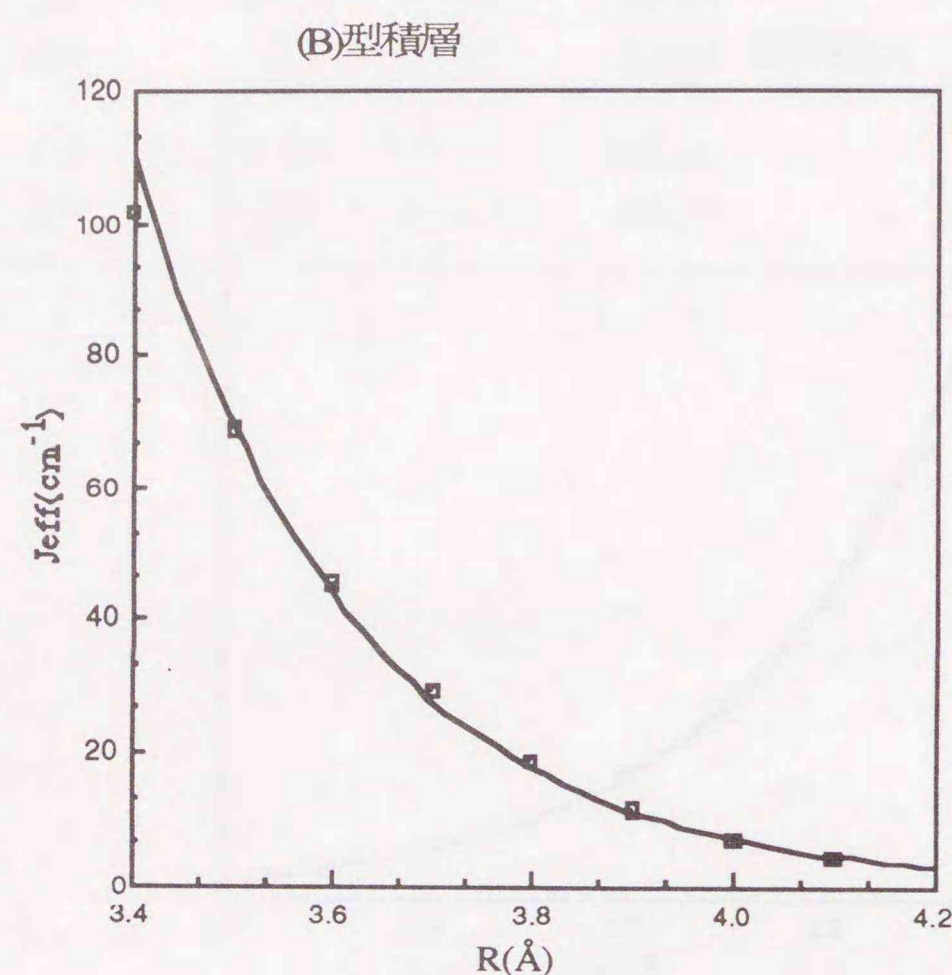


図3-4B. H₂NO二量体の有効交換積分の距離依存性

的にその絶対値は減少している。この結果はスピン動力学の実験結果に一致している¹⁹⁾。また図3-3Bの二量体においても符号が正である点をのぞいて同様の結果が得られた。この符号の変化はN-N間のスピンは平行となっているので全体として強磁性になるためには $\uparrow\text{O}\dots\downarrow\text{H-N-O}\uparrow$ のスピン分極が利いていると考えられる。そこでH原子-酸素原子という経路のスピン交替の順番を変えるために図3-3Cに示した(CH₃)₂NO二量体の図3-3Bの積層様式について検討した。この場合には最近接の水素上のスピン密度はさきほどとは逆になるため、もしこの経路が全系のスピン基底状態の決定に寄与しているなら計算結果がさきほどのJ値とは符号が逆になるはずである。実際の計算結果は $J = -19.42\text{ cm}^{-1}$ となり、反強磁性的な相互作用がこのモデル分子では働いていることがわかった。以上の結果からこの水素原子が関与する相互作用が強磁性的な相互作用の原因になっていたことが明らかとなった。

§ 3. 8 有機ラジカルに対する最近接近似

最近接有効交換作用積分は有機ラジカルの実験結果の説明にしばしば使われる。この近似の有効性を確かめるためにface-to-face型の積層様式を持つ三重項methylene三量体のHSとLS状態の全エネルギーをUMP2/6-31G*法を使って計算した。そして最近接相互作用のJ値は式(3-15)を使って計算した。図3-5に分子間距離Rに対するJ値の変化を示した。これによるとJ値は距離の増加とともにその絶対値は動力学の実験から得られる結果と同様に指数関数的に減少している。通常、有機ラジカルではラジカル間の距離が3.2から3.6Åになるため一つ向こうのサイトとの距離2Rは三重項カルベンのクラスターの実験結果と一致した表3-1Aや図3-2からわかるように無視できるような値になる。

同様に一次元鎖のニトロキシドのJ値を最近接近似で計算した。この結果は表3-7に示した。表3-7からは図3-3Dに示した積層様式の三量体、四量体、五量体のAPUHF, APUMP2法でのそれぞれの分子間距離におけるJ値がほとんど等しいことがわかる。図3-3Eに示した積層様式のクラスターでも同様の傾向がある。これらの結果はニトロキシド分子性結晶中の磁氣的ふるまいの理論的取扱いに最近接近似

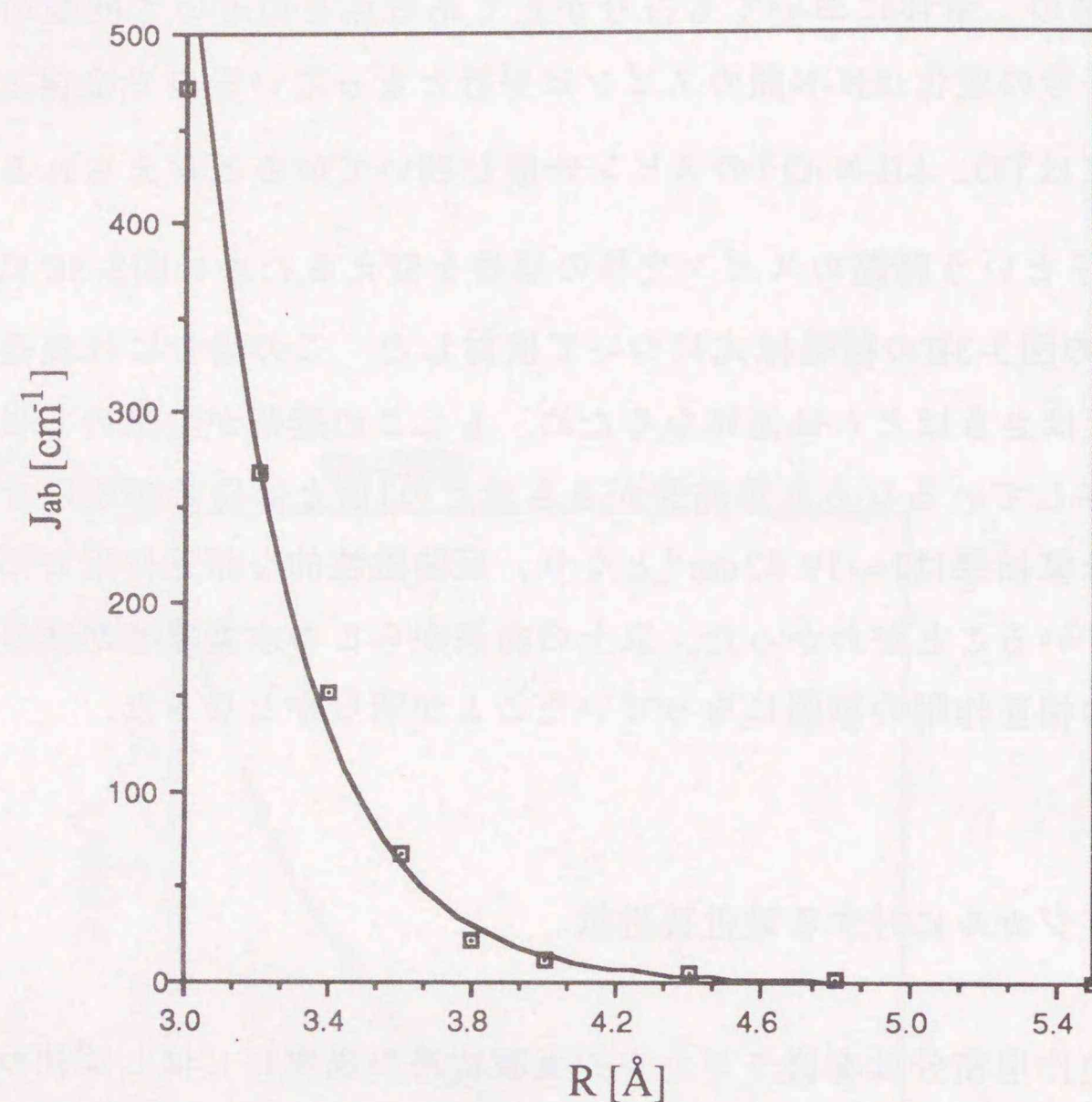


図3-5. メチレン三量体の有効交換積分の距離依存性

表3-7. APUMPn 4-31G法によるsynとanti型の積層様式のH₂NOクラスターに対する有効交換積分[cm⁻¹]の計算

R[Å]	Method	Syn			Anti		
		trimer	tetramer	pentamer	trimer	tetramer	pentamer
3.0	APUHF	-235.3	-235.2	-234.6	-284.9	-287.9	-288.7
	APUMP2	-366.0	-366.6	-365.7	-449.8	-456.0	-457.5
3.4	APUHF	-54.1	-53.8	-53.7	-70.1	-70.4	-70.6
	APUMP2	-81.4	-81.1	-80.9	-102.7	-103.1	-103.3

が適応できることを示している。これらの結果は有機ラジカルクラスターの実験結果の理論的解析と矛盾していない。

§ 3. 9 まとめ

本章での計算結果はハイゼンベルグモデルが有機ラジカルのクラスターのスピン多重度の違う低エネルギー準位の間のエネルギー差の定性的な記述に役立つことを示している。スピン射影を行ったUHF法を基にしたpost-HF法はCASSCF法などのスピン制限HF法による有効交換積分の結果と非常に近い値を示している。また最近接近似は実験事実と比較しても分子間距離の遠い($R > 3.0 \text{ \AA}$)領域で十分信頼できることがわかった。

MRSDCI法によるJ値の計算はCI法に由来するsize inconsistencyの誤差の影響を受けている。それに対してsecond-order(SO)-CIでは三重項methylene二量体のJ値の計算においてこの誤差の影響を受けていない。しかしながらこの方法をもってしてもさらに大きな多量体(三量体や四量体)でうまく行くという保証は得られていない。このようなことからSO-CIなどでも、その適応には注意が必要である。一方、UHF法を基にした電子相関法はsingle referenceという制限はあるがsize consistentであり、さまざまな分子系に容易に適応できる。このようなことから、さらに厳密な計算を行うとすればMR many-body perturbation(MRPT)やMR coupled cluster(CC)などのsize consistentでスピン対称な方法が有効交換相互作用などの非常に弱い相互作用の計算には好ましいと思われる。しかしこれらの方法は大きな系への適応が困難であるため、これらのかわりとしてAPUMPn法が比較的大きな有機ラジカル系の定性的な有効交換積分の見積りに適していると考えられる。

その他にニトロキシドのモデル分子計算からは、分子間の相互作用には通常あまり効かないと考えられた水素原子を介した相互作用が全系の基底スピン状態の決定に大きく影響を与えることがわかった。この相互作用は、実際の分子系でも分子間距離が離れている場合に隣接分子間の有効交換相互作用に大きく関与してくると考えられる。

注) ここで使用した方法の正式名称と略記号をこの章でまとめておく。

CASSCF: Complete active space SCF

CC: Coupled cluster

MPn: Møller-Plesset nth order

MRSDCI: Multi reference single and double CI

SO-CI: Second order CI

AP: approximate spin projection

UHF: unrestricted Hartree-Fock

APUHF: approximate spin projected unrestricted Hartree-Fock

APUMPn: AP-UHF-MPn

このように、分子内スピン整列規則は、分子の構造とスピン状態の相関を記述する重要な概念である。特に、有機分子の磁性や光学的性質を理解するために、分子内スピン整列規則の理解は不可欠である。本章では、分子内スピン整列規則の基本的な概念と、その応用について詳しく説明する。

§ 4 分子内スピン整列規則

分子内スピン整列規則とは、分子内のスピン状態がどのように整列するかを示す規則である。これは、分子の構造とスピン状態の相関を記述する重要な概念である。特に、有機分子の磁性や光学的性質を理解するために、分子内スピン整列規則の理解は不可欠である。本章では、分子内スピン整列規則の基本的な概念と、その応用について詳しく説明する。

§ 4. 1 はじめに

前章で非経験的分子軌道法を用いた有効交換積分の理論計算の適用をモデル分子を使って説明した。そこでこの章では、実際の分子内で起こるスピン整列に関する規則を解説する。まず最初に簡単なNBMO法について述べる。さらに具体例を示してNBMO法が破綻する場合を解説する。そして次に一般的な解釈手段として原子価結合法とハイゼンベルグモデルの適用について述べ、最後にさらに適用範囲が広いスピン分極型MO法について解説をする^{1,3)}。

§ 4. 2 フント則と非結合分子軌道(NBMO)法

一般に使われるフント則は被占AOのうちで、もっともエネルギーの高いAOが縮重している場合は、上向きスピンの電子の数が最大になるように配列されるというものである。これを分子に適応すると次のようになる。一般に分子の性質はHOMOとLUMOの形とその準位に左右されることが多い。有機分子においては、一般にHOMOとLUMOの間のエネルギー準位の差が大きくなりHOMOに上下それぞれのスピンを持つ電子が入った閉殻構造が最安定となり、この状態が基底状態となる。したがって有機分子の基底状態は磁氣的に不活性な反磁性を示すことが多い。しかしながらこのHOMOとLUMOの準位が偶然に縮重した場合、これらの縮重した軌道に1電子ずつ入った開殻構造が閉殻構造より安定となる。この時、縮重した軌道に入る電子はフント則に従いスピンが平行になるように軌道に収まる。そのため有機磁性ラジカルを実現するにはこのような基底状態のスピン多重度が大きくなるように縮退軌道を持つことが好ましいと考えられる。

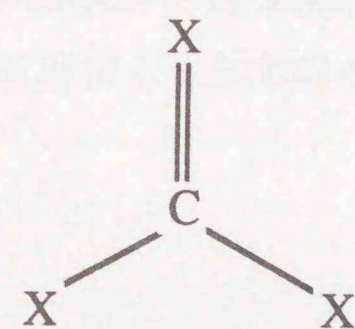
π 電子系を持つ化合物の縮重軌道の数、ヒュッケルMO法により分子の全非結合性軌道(nonbonding MO:NBMO)が軌道エネルギー α を持ち、エネルギー的に縮重していることから容易に求めることができる。従ってNBMOの数が多いほど、フント則により高い基底スピン多重度を持つ可能性がある。奇数環を持たない交互炭化水素のNBMOの数は二重結合の数をT個とすると非結合性軌道(NBMO)は少なくとも $N-2T$ 個存在するということがLonguet-Higginsにより説明さ

れた。これらの基本的な例をいくつか示すことにする。図4-1に示した(a)トリメチレンメタン、(b)ベンゼントリメチレンはそれぞれ(a) $N=4, T=1$, (b) $N=9, T=3$ であるからNBMOはそれぞれ2,3個となるので、それぞれの基底スピン多重度は三重項と四重項になると予想される。(b)については実験事実として-C₆H₅基の場合が存在し実際に基底状態が4重項であることが観測されている。

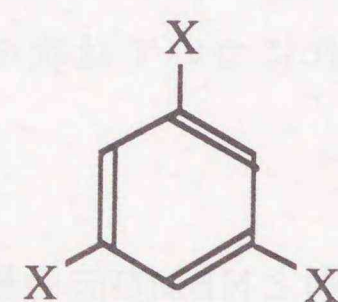
このようにフント則とNBMOの規則を用いた分子内の基底スピン状態の予測は多くの分子で可能となるがさきほど述べたような奇数環を持った場合などで破綻する場合がある。これについては次の節で見て行くことにする。

§ 4. 3 フント則とNBMO法の破綻

最初に 4π 電子系を持つ反芳香族化合物を考えることとする。反芳香族化合物という名前は $(4n+2)\pi$ 電子を持てば安定な芳香族であることに對して $4n\pi$ 電子系はそれに反するというを意味する。その例として図4-2に示したシクロブタジエンとシクロオクタテトラエンを示す。これらはそれぞれ 4π , 8π 系である。これらの分子はさきほどのNBMO法に従えばシクロブタジエンが $N=4$, $T=2$ で、シクロオクタテトラエンが $N=8$, $T=4$ となり両者ともNBMOの数が0になるので基底一重項になると考えられる。しかしヒュッケル法に従えば、縮重分子軌道は両者とも2となり基底三重項になると考えられる。Longuet-HigginsはこれらのMOをsupernumerary MOと呼んでいる。シクロブタジエンは正四角形でも基底状態が一重項であることがわかっている。またシクロオクタテトラエンでも平面八角形を仮定するとフント則が破れる可能性がある。ビフェニルおよびスチルベン誘導体に関してもフント則とNBMO法が破綻することがある。その代表例として図4-3の分子を示す。この分子は両者とも $N=16$, $T=7$ となりそれぞれ基底三および五重項であると予測される。しかしESRの測定結果によると $X=-C_6H_5$ のときそれぞれ基底五および一重項であることが確認されており後者ではNBMO+フント則が破綻している。



(a) $N=4, T=1$

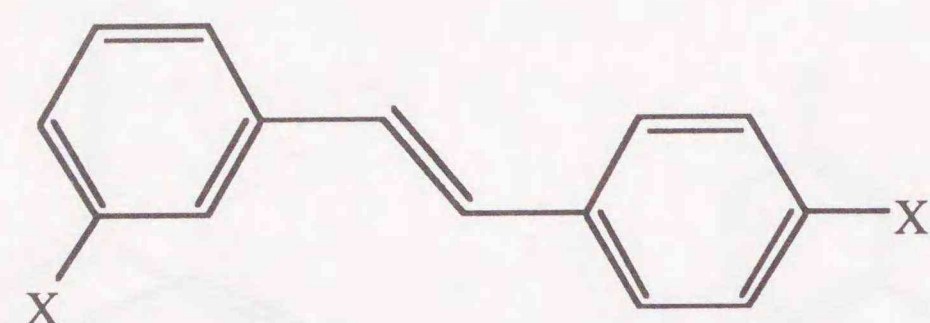


(b) $N=9, T=3$

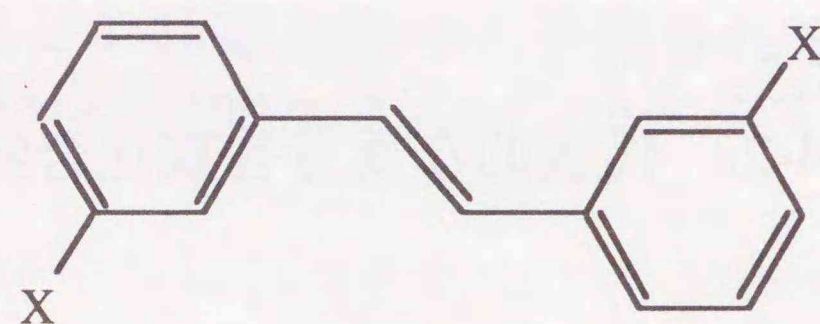
図4-1. 高スピン状態を持つと予測される交互炭化水素
(a) $X=C(ph)_2$, (b) $X=-C-ph$ を示す.



図4-2. 代表的な反芳香族化合物



(a) $N=16, T=7, X=-CH_2, -CH$



(b) $N=16, T=7, X=-CH_2, -CH$

図4-3. スチルベン誘導体 (Xは不対電子を持つ置換基)

§ 4. 4 原子価結合(VB)法とハイゼンベルグモデル

これまでに述べたようにハイゼンベルグモデルは式(2-5)に示したようにスピン整列の問題をスピンの有効交換相互作用に基づいて考える。この有効交換相互作用は有効交換積分 J で定義するがこのパラメータはさまざまな相互作用の和として表わされて非常に複雑なものである。水素分子をVB的に取り扱うと有効交換積分 J 値は原子軌道の重なり積分 s_{ij} の二乗に比例する項と電子間交換積分 K の和で与えられて

$$J_{ij} = K_{ij} - cs_{ij}^2 \quad (c \text{は正の定数}) \quad (4-1)$$

のような形式で与えられる²⁾。これを基に p 軌道間の相互作用を考えると ($p\pi-p\pi$), ($p\sigma-p\sigma$) 間の相互作用では重なり積分がゼロでないので上述の式の第二項の寄与が大きく負となる。だが ($p\pi-p\sigma$) 間の相互作用では互いに軌道が直交するので重なり積分がゼロになり第一項の寄与から J の値は正となる。一中心ジラジカルのカルベンなどはこの例にあてはまり三重項が安定となる。このVBモデルを有機高スピン分子の代表的な *m*-phenylene-bis-phenylmethylenes を例に説明することにする。この分子の各炭素原子上に誘起された電子スピンはとなりあう $p\pi-p\pi$ 間の重なり積分が大きいので有効交換積分が負となりベンゼン環上に生じたスピンは反平行に並ぶためメタ置換された分子の場合は基底高スピン状態が実現されるのが容易に理解される。そこで交互炭化水素系においてスピン上向きの炭素を*, スピン下向きの炭素を無印に分割することにより図式化することができる。したがって*のある炭素数を N_a , *の無い炭素数を N_b とすると, 基底状態のスピン角運動量 s は以下の式で与えられる。

$$s(VB) = s(HB) = \frac{(N_a - N_b)}{2} \quad (4-2)$$

$$2s+1 = (N_a - N_b) + 1 \quad (4-3)$$

この結論はLieb-Mattisの定理⁴⁾により証明されている。またハイゼンベルグモデルによるスピンの大きさはNBMO法によるものより一般的に小さいことが Kleinらによって証明されている⁵⁾。以上のことから分子内のスピン交替現象が基底スピン状態を決定するのに有用な役割をになっていることがわかる。このことからMO法からのアプローチでも π 電子の交替を引き起こす要因をとりこめばVBモデルと同

一の結果が得られるはずである。このスピン交替を取り込んだMO法としてはUHF-MO法がその代表例である。

§ 4. 5 スピン分極型MO法

ハートリーフォック(HF)MO法は電子間反発積分を考慮する点がNBMO法と異なる点である。通常の有機分子などの計算では閉殻電子構造をとるため上向きスピンと下向きスピンが同じ分子軌道にはいるので制限型HF(RHF)法により解が求められる。しかしHOMO,LUMO間のエネルギー差が小さくなるとRHF解よりも低スピン開殻電子構造をとる非制限型HF(UHF)解のほうが安定となる。UHF解では上および下向きスピンにそれぞれ異なる分子軌道(different orbitals for different spins; DODS)を許すことになる。DODS軌道はRHF解のHOMOとLUMOから次のような式で与えられる。

$$\phi^{\alpha,\beta} = (\cos \omega) \times \phi_{HOMO} \pm (\sin \omega) \times \phi_{LUMO}^* \quad (4-4)$$

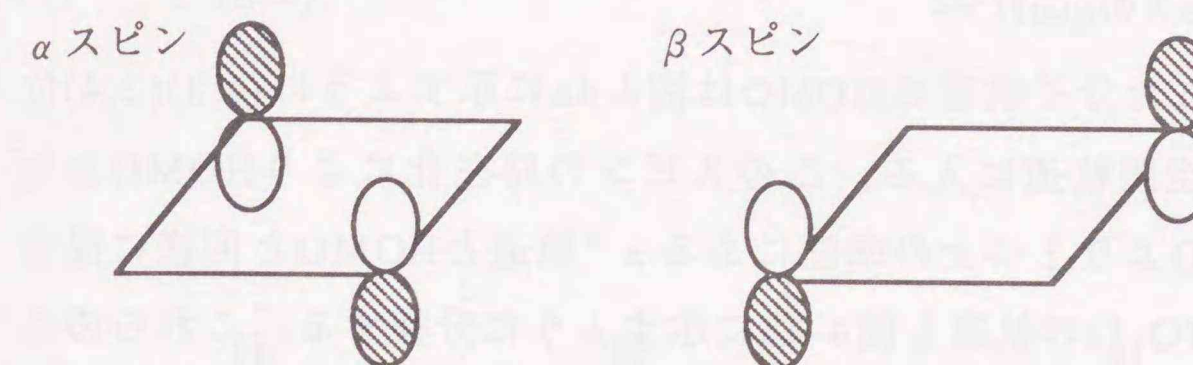
ここで ω は軌道混合係数である。 $\omega=0^\circ$ のRHF解から $\omega \neq 0^\circ$ のUHF解への変化はRHF解の三重項不安定性とよばれ三重項不安定行列式の固有値 λ_0 が負になることで判定される。 λ_0 値は近似的に式(4-5)で与えられる。

$$\lambda_0 = \Delta \epsilon_{ij} - G_{ij} - K_{ij} \quad (4-5)$$

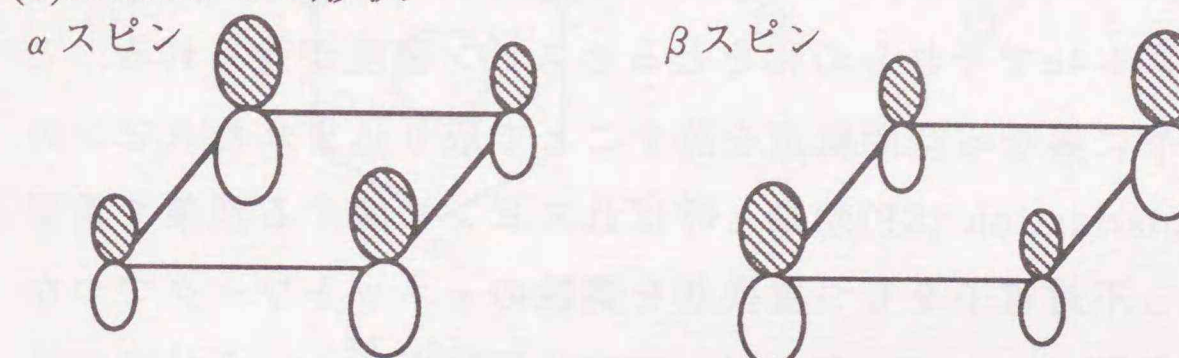
ここでG, Kはそれぞれクーロン積分, 交換積分と呼ばれる積分である。HF法では閉殻電子構造から開殻電子構造への変化は軌道が縮重している点だけでなく擬縮重しているところでも起こる。このことは電子構造の変化が電子間反発に起因していることを示している。低スピンUHF解がスピンフリップ型の不安定性を示すときは高スピン開殻電子構造が安定となる。HF-MO法ではこの低スピンから高スピン開殻電子構造への変化はHF方程式の不安定性条件と厳密に対応する。

これらのUHF法に基づいた計算結果の実例として図4-2に示したシクロブタジエンを基に説明する。これらの計算結果は図4-4に示す。この図4-4cに示したように、スピン密度の交替が認められ前述のVBモデルによる計算結果と一致する。この原因を前述の式(4-5)を用いて説明する。シクロブタジエンはRHF法によるHOMOと

(a) HOMOの形状



(b) HOMO-1の形状



(c)

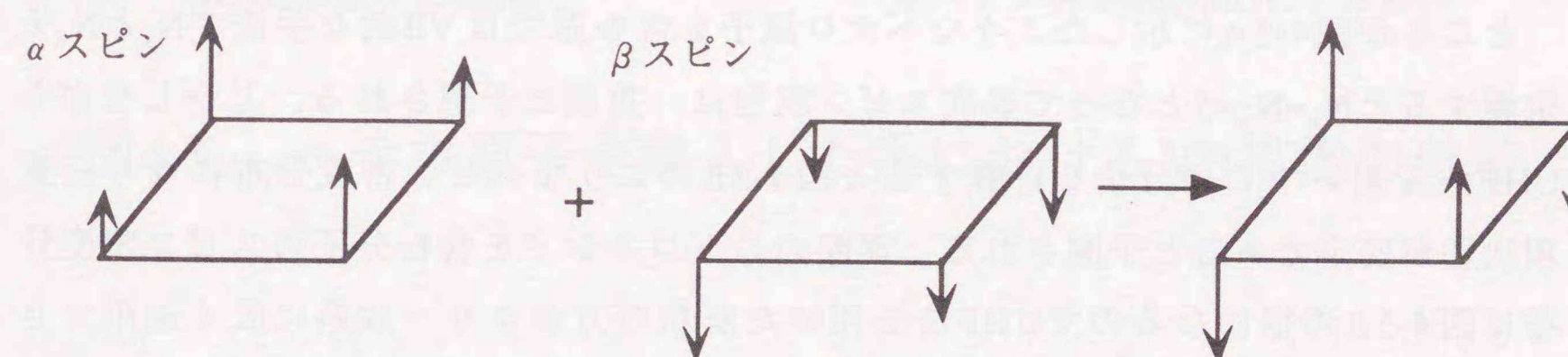


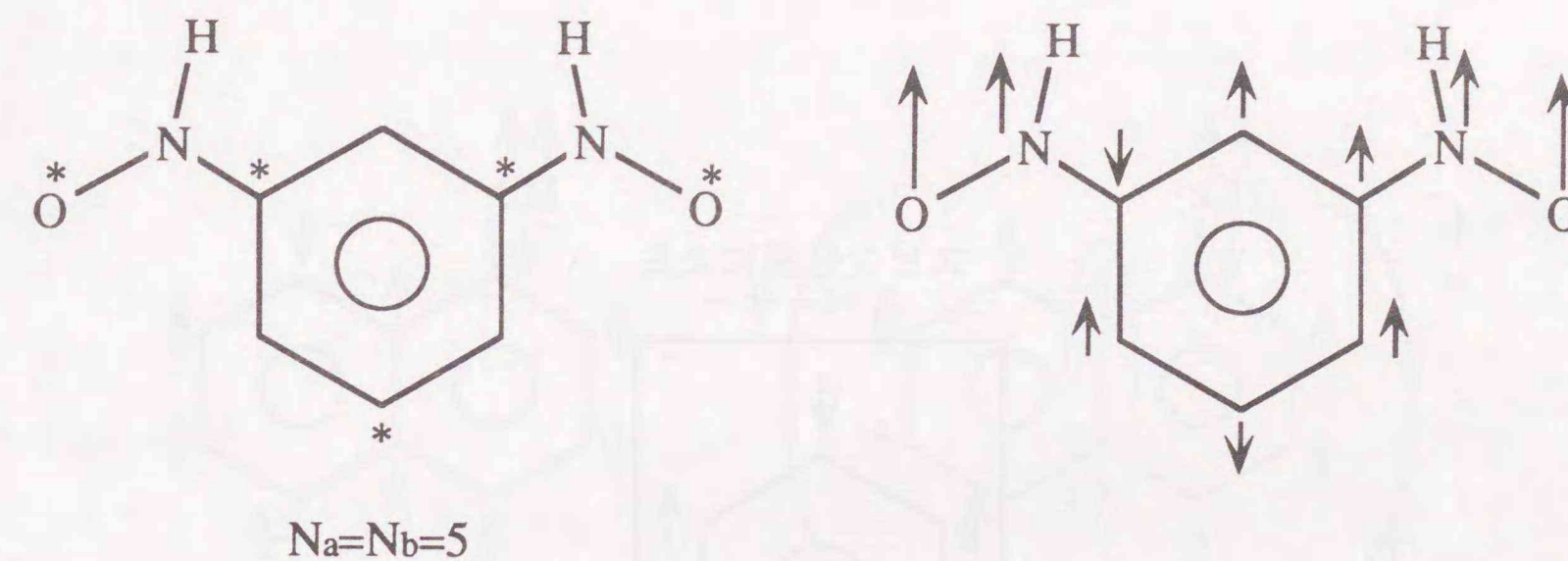
図4-4. シクロブタジエンのスピン分極様式

LUMOが縮重しているのでこれらの分子軌道は等価に混合されて次のような分子軌道

$$\phi_{HOMO}^{\alpha,\beta} = [\phi_{HOMO} \pm \phi_{LUMO}^*] / \sqrt{2} \quad (4-6)$$

となる。これにより得られた分子軌道のHOMOは図4-4aに示すように(1,3)(2,4)位の炭素に局在し、異なる空間軌道に入る。このスピンの局在化によりHOMOより一つ下にある軌道もLUMOより1つ上の準位にある π^* 軌道とHOMOと同様に混合される。したがって(HOMO-1)の軌道も図4-4bに示すように分極する。これらのことから上向きと下向きのスピンの異なる炭素上に片寄って集まることになる。このMO係数を二乗してその和をとると、上向きと下向きスピンの大きさが計算される。それを模式的に示したのが図4-4cでそれらの和をとるとスピン密度が得られる。このようなスピンの異なる電子に異なる空間軌道を許すことで取り込まれたスピンの偏りはスピン分極 (spin polarization ; SP) 効果と呼ばれスピンに関する現象で重要な問題となる。このことから不対電子をもつ置換基を偶数の π ネットワークでつなげば低スピン基底状態に、奇数でつなげば高スピン基底状態になるという結論が得られ、ここまでの議論ではさきほどのVBモデルの結果と一致している。

ところが図4-5Aに示したようなヘテロ原子を含む系ではVB的な手法で N_a と N_b を定義すると $N_a=N_b=5$ となって基底スピン状態は一重項と予想される。しかしながらUHF法を用いてこの分子を計算すると図4-5Bのようなスピン密度分布になり三重項状態が安定であると予測される。実際のニトロキシドを含む分子のスピン密度分布は図4-5BのようになるのでUHF法を用いた解釈の方がより一般系に広く適用できる資質を備えている。また図4-6に示したようなm-(bishexatriene)benzene ジカチオンでもヘキサトリエンラジカルをベンゼン環で連結したものという視点で見ると分子の基底スピン状態はスピン分極で決定されているといえる。この考え方をより一般的にすると、ラジカル分子はスピン源となるラジカル基とそれをスピン分極規則にしたがって連結するスペーサーに分けられる。したがってスペーサーがラジカルスピン同士を平行になるように接続するか、反平行になるように接続するかで系の基底スピン状態を決定することができるともいえる。



(A)VB描像による解釈

(B)スピン非制限型MOによる解釈

図4-5. ヘテロ原子を導入した系におけるVB描像の破綻

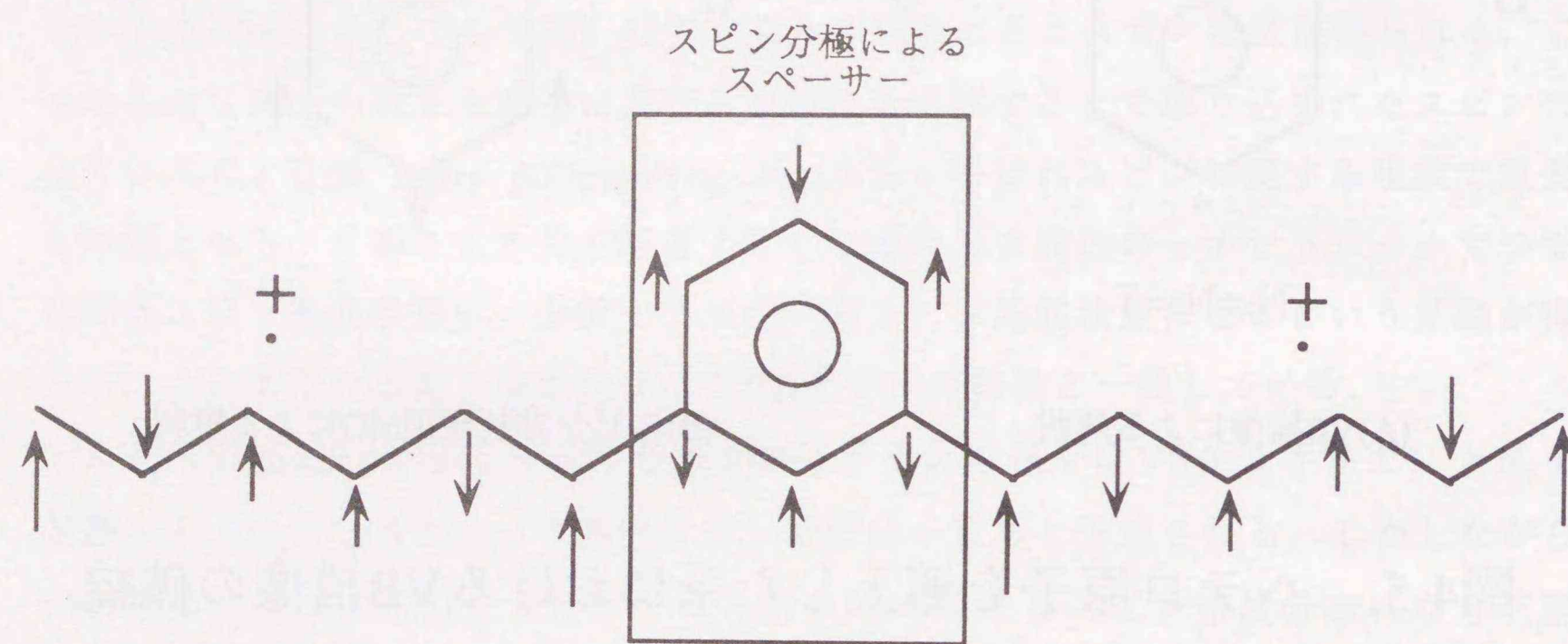


図4-6. ホールを導入した系におけるVB描像の破綻

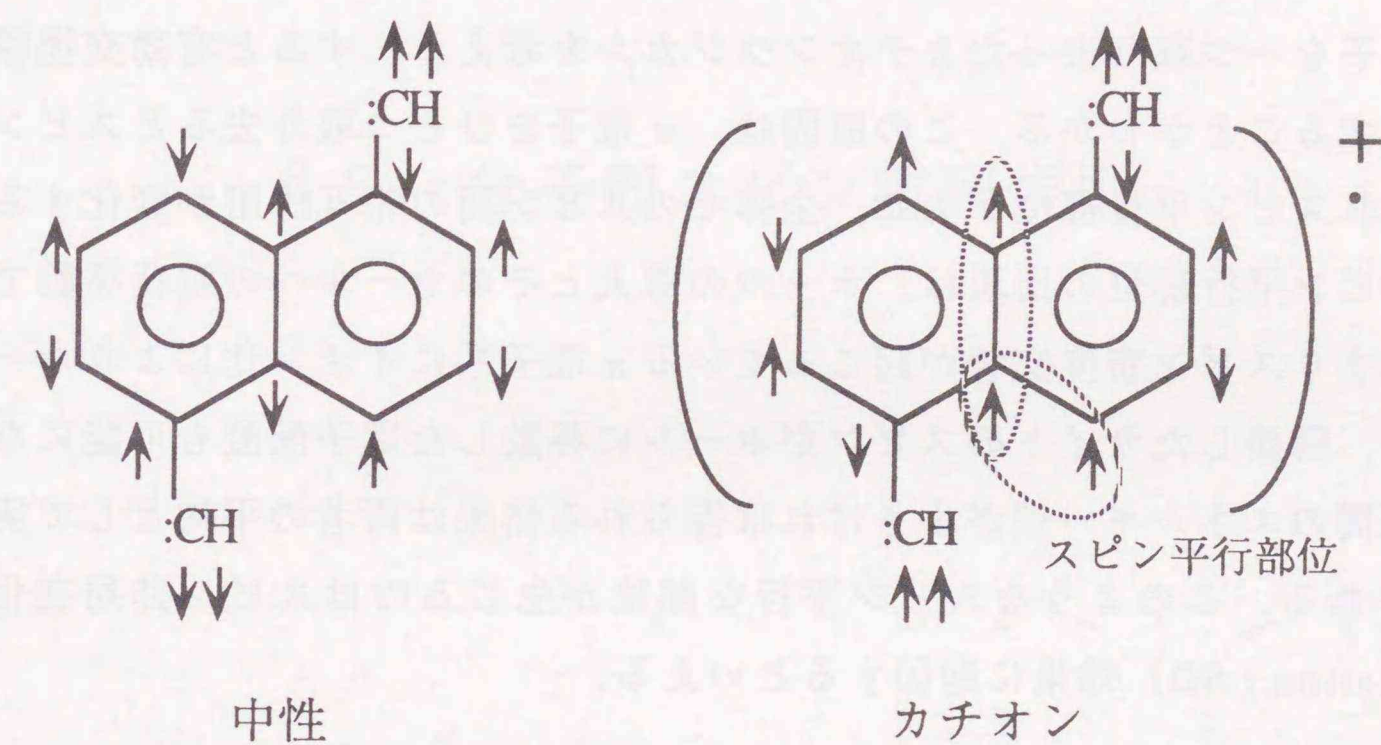


図4-7. ナフタレンビスメチレンにおけるスピン非局在化効果によるJab符号の逆転

§ 4. 6 分子内スピン非局在化規則

前節で述べたようにスピン分極型MO法はヘテロ原子を含んだ系やカチオンラジカル等のスピン源をスピン分極則にしたがって連結した系でも基底スピン状態を定性的に予測することができた。その他に、この手法の有用な点としては、さきほどのスペーサーの分子にホールや電子をドーピングした分子系にも適用が可能な点である。このように分子にドーピングするとさきほどのスピン分極効果の他にスピン非局在化効果というものが効いてくる。たとえば図4-6のようにナフタレンにCH基を導入して π 電子を一つ取り去ったカチオンラジカルを考える。すると有効交換積分の符号が反転することがわかる。この原因は、 π 電子をひとつ取り去るとスピン分極効果が乱されスピン平行部位が生じ、全体でのスピン間の相互作用が変化するからである。スピン平行部位の出現は、ホールの導入とそのホールへの電荷移動で説明がつく。つまりスピン密度交替が起こっている π 電子系にイオン化によりホールを導入すると、隣接したサイトのスピンのホールに移動した電子配置も可能になる。両方の配置間のエネルギー差が小さければ得られる結果は両者の平均として実際の結果が得られる。このようなスピン平行な部位が生じるのはスピン非局在化 (spin delocalization ; SD) 効果に起因するといえる。

§ 4. 7 まとめ

スピン分極型MO法は非常に適用範囲の広い方法であることがわかった。この方法を使って得られた結論は本章で述べたスピン分極規則やスピン非局在化規則を用いてラジカル分子内のスピン整列規則を明らかにすることができると考えられる。ただし実際の計算においてヘテロ原子を導入した場合の分子の電子状態を正確に見積もることは非常に高精度な計算を行わなければならないことが多いため実際に計算を行う際には細心の注意が必要である。

§ 5 分子間スピン整列規則

§ 5. 1 はじめに

前章では分子内スピン整列¹⁾に関する理論について解説した。本章ではこれに続いて実際の長距離秩序形成のために必要な分子間スピン整列規則の提案を行うことにする。そこでまず最初に安定ラジカルであるニトロキシドを使ったモデル分子二量体のさまざまな配向についてAPUMP2計算を実行し、有効交換積分を求めることにした。この結果に基づき分子間のスピン整列の場合分けを行い定性的な12の種類に分類されたスピン整列規則を提案した。

§ 5. 2 ニトロキシドクラスターのJ値の積層様式依存性

第3章においてニトロキシドモデル分子(H_2NO)の図3-3A,Bの積層様式の距離依存性をみた。その結果は図3-3Aが反強磁性的、図3-3Bが強磁性的な相互作用を示し、その符号は距離の変化には依存しない、ただしその絶対値は距離の増加とともに指数関数的に減少するというものであった³⁾。一般にフリーラジカルのJ値は分子配向に対して非常に敏感である。そこでこのニトロキシドラジカルの分子配向に関するJ値の変化に対する議論をさらにすすめるためにわれわれは図5-1に示したような積層様式について点線で表示してある軸を中心に θ 度回転させてみることにした。これは実際の分子系ではニトロキシドラジカルが分子間でさまざまな配向、たとえば三次元的なねじれの位置にあるような場合のモデル計算をおこなうことを目指している²⁾。ここでこれらの6種類の配向に対してわれわれは計算手法としてab initio APUMP2 4-31G計算を適用した。これらの計算結果は表5-1に示した。face-to-face型の積層(A)の場合、 θ の前回転角度に対してJ値の符号は反強磁性的である。この積層様式($\theta=0^\circ$)の反強磁性的な相互作用は実験で報告されている傾向と符合している。また $\theta=180^\circ$ の時には大きな反強磁性的な相互作用を示している。この結果も実験事実と符合している。一方、積層様式(B)に関するJ値は θ が 90° より小さい範囲で正(強磁性的)になっている。それに対して積層様式(C)の場合には θ が 90° 以下で負(反強磁性的)になっている。このような傾向は(B),(C)の両方の配向で θ が 100° を越えるところで起こっている。これらの結果によると、

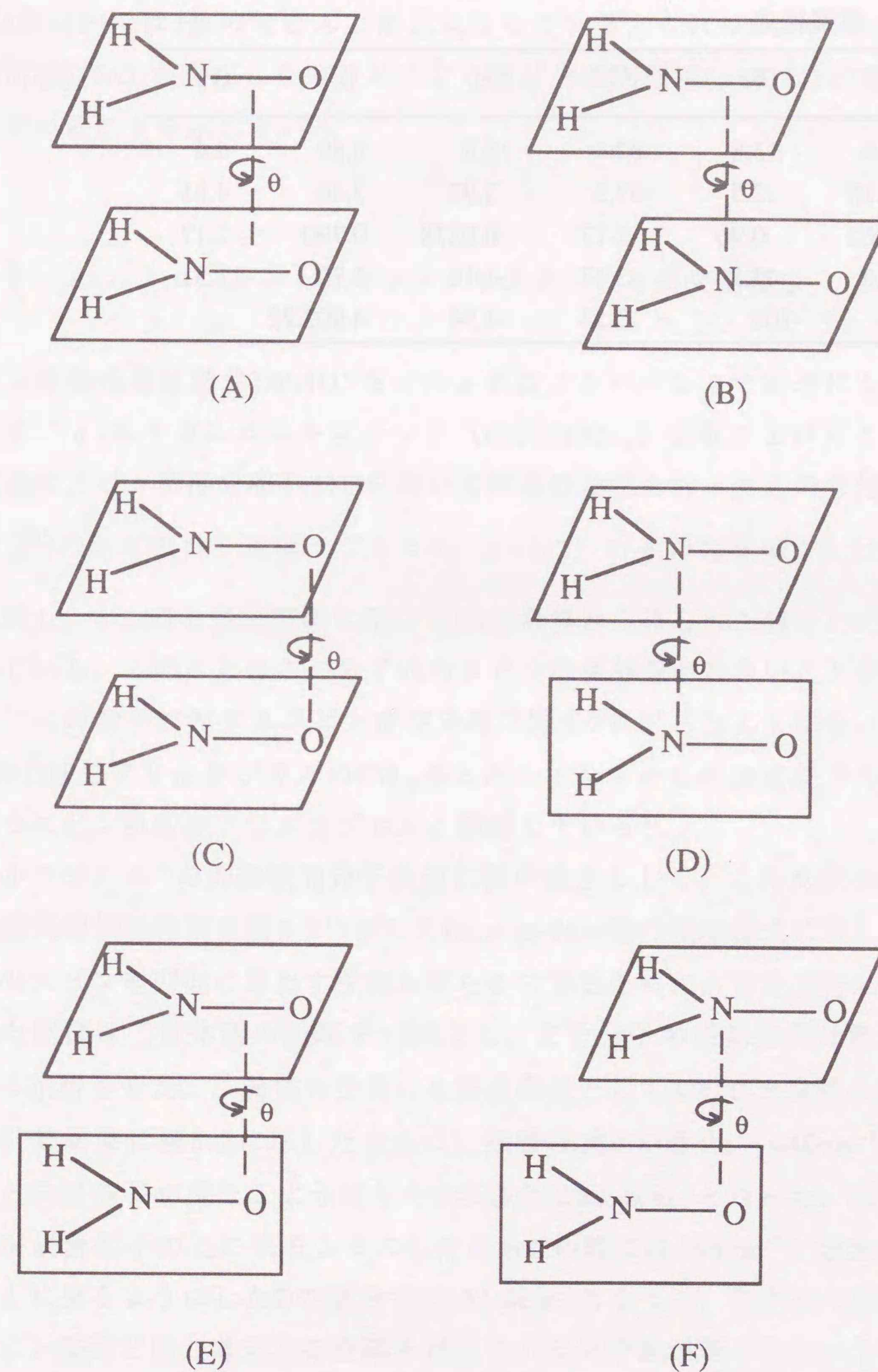


図5-1. ニトロキシドモデル分子の平行積層(A-C)と垂直積層積層図(D-F)

表5-1. APUMP2 4-31G法による $\text{=H}_2\text{NO}$ 二量体に対する有効交換積分

θ°	積層様式					
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
0	-82.4	13.8	-82.4	15.8	6.89	4.4
45	-4.18	12.5	-37.3	3.97	3.46	4.81
90	-5.62	0.90	-2.17	0.0878	0.790	2.17
130	-54.6	-47.5	3.47	-1.16	2.70	1.51
180	-102	-102	3.53	-1.54	4.902.22	

ニトロキシドラジカルの積層をうまくコントロールすれば強磁性的な相互作用を実現できることを示している。一方の分子面がもう一方に対して垂直になっている積層様式(D)-(F)ではJ値のほとんどが正になっている。これはSOMO-SOMOの間の相互作用項J(OO)が存在しないことによりスピン密度積項(J(SDP))が重要な役割をはたしていることを示している。

§ 5. 3 α -ニトロニルニトロキシドクラスターの有効交換積分

スピン分極効果は通常DPNO⁴⁾などの π 共役ニトロキシドで顕著になる。その一例として、 α -ニトロニルニトロキシド($\text{CH}(\text{HNO})_2$)を取り上げることにする。分子構造はスピン密度分布4-31Gを用いて構造最適化を行ったものを用いた。この分子の $\langle \hat{S}^2 \rangle$ の固有値は二重項ラジカルの($S=1/2$)の系の固有値が0.75と予測されるのに対し、4-31Gを基底関数に用いたUHF計算から得られた値は1.61と大きく食い違っている。このことはこの分子内のスピン分極効果が大きいことをものごとっている。この分子に対するスピン密度分布は図5-2に示したようになっている。この系のNO基をアリルラジカルの CH_2 基とみなすなら中心の炭素原子の大きな負の値を持つスピン密度はアリルラジカルと類似している⁵⁾。

アリルラジカル⁵⁾の非経験的分子軌道計算の続きとして、このラジカル分子の二量体の磁氣的相互作用を図5-2に示したface-to-face型の積層様式に対してスピン分極効果のスピン整列則に果たす役割を明らかにするために計算を実行した。このとき用いた座標は二量体間の距離を3.0Åとし、また分子の長軸方向は常に平行になるように積層させた。二量体の計算にも基底関数として4-31Gを採用した。

この計算結果は図5-2に示したように、積層様式Aの場合、 -440cm^{-1} となり、炭素原子と窒素原子が重なるようにしたBの場合は 62.4cm^{-1} となった。同じように酸素原子が炭素原子の上に来るようにした場合Cの時には 186cm^{-1} 、酸素原子が窒素原子の上に来るようにしたDの場合では -37.8cm^{-1} となった。これらの計算結果は分子内スピン整列と同じ考え方を空間を通してスピン分極が起こるということに拡張すれば定性的に説明がつく⁶⁻⁸⁾。

このようにして得られた計算結果から、 α -ニトロニルニトロキシドのface-to-

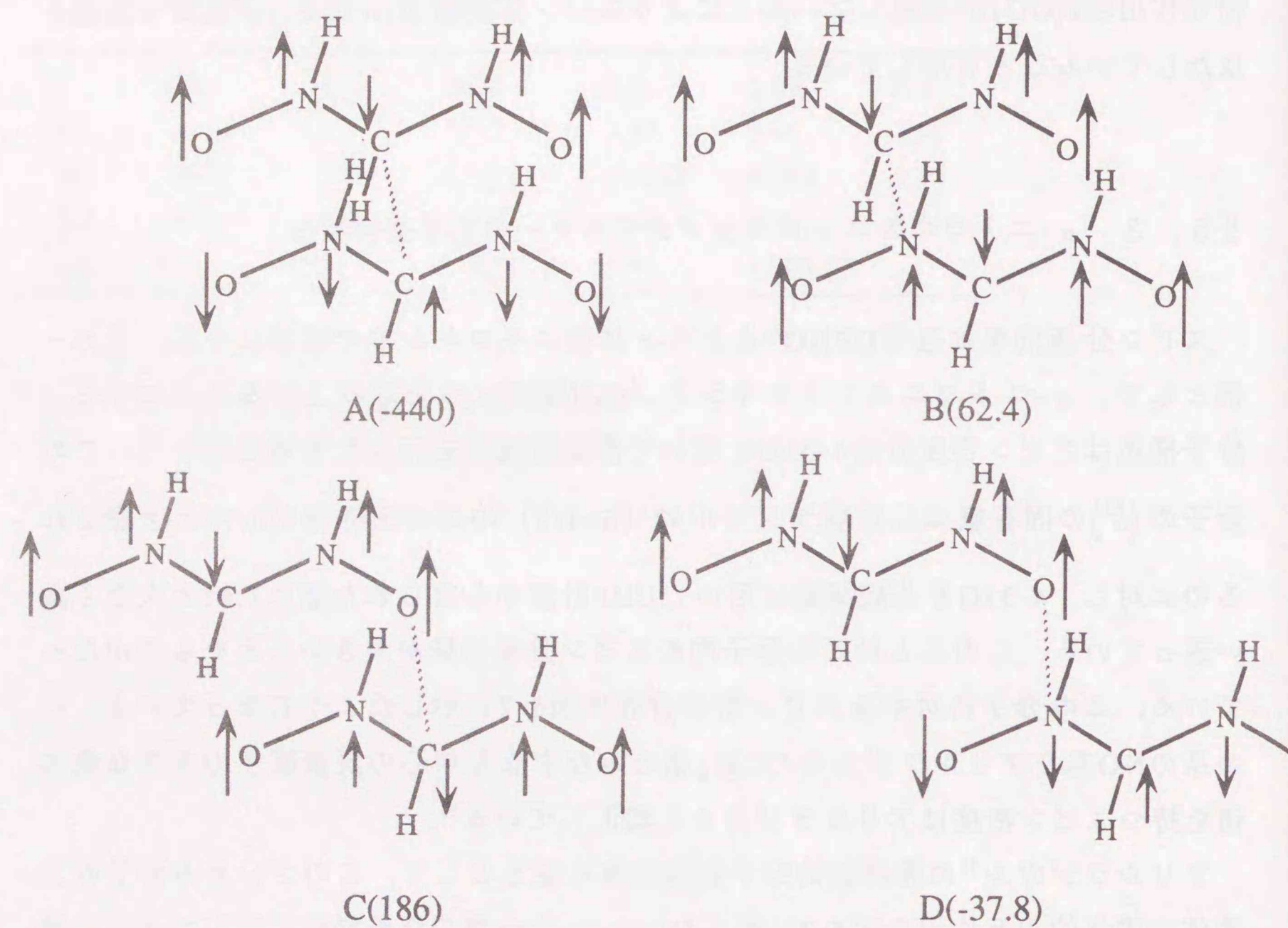


図5-2. $\text{CH}(\text{HNO})_2$ の二量体に対する有効交換積分の値

face型の積層様式で強磁性的な相互作用を持つことが可能であることがわかった。この結果はDPNOやその他のフリーラジカルに対して得られた結果と定性的に一致する。

積層様式Cの場合には非常に大きな強磁性的相互作用を示している。このような積層様式を持つニトロキシドラジカルの合成ができれば高い磁氣的相転移温度を実現する可能性が十分あると言える。

§ 5. 4 スピン分極とスピン非局在効果に基づいたスピン整列規則

この章まで述べてきたように、非経験的分子軌道法や半経験的分子軌道法を用いて理論計算を行うことにより、有機強磁性体の磁氣的相互作用を理論的に説明することが可能であることがわかった。そこで本節ではラジカルクラスターやラジカル結晶の定性的な理解や有効交換積分の符号の予測をおこなうためのスピン分極 (SP) 効果とスピン非局在化 (SD) 効果を基にしたスピン整列則を述べることにする。

ラジカルクラスターに対するスピン射影をほどとしたUHF計算はふたつの異なる分子間の接し方があることを明らかにした¹⁰⁻¹⁴⁾。ひとつは強磁性的な相互作用をしめす垂直 (per.) に接する場合で、もう一方は反強磁性的な相互作用を示す平行 (par.) に接する場合である。高スピンもしくは低スピン基底状態クラスターはスピン分極効果 (SP) によって誘起されたスピン (IS) もしくはスピン非局在化効果 (SD) によって誘起されたスピン (IS) もしくはSOMOの遍歴スピンのスルースペース的なカップリングによって形成される。このようなスピン間の相互作用は一般に表5-2に要約したようなSPとSD効果を基にした規則で説明される。図5-3はスピン間のスルースペース的な交換結合の典型的な模式図を示した¹⁵⁾。

垂直に接する (per.) 場合には重なり積分が消えるため、複合系のSOMOどうしのスピン間の基底高スピン状態に導く有効交換相互作用積分 (PE) 項が図5-3のtype I に示したスピン整列に重要な役割を果たす。一方、SOMO-SOMOの重なり積分を表わす $J(\text{OO})$ 項は一般に平行に接する (par.) 場合のPE項をうわまわるので図5-3のtype II のように基底低スピン状態に全系を導く。

表5-2A. スピン(X,Y)の間のスルースペースの交換相互作用

case	X	Y	$ J_{ab} $
I	SOMOのスピ	SOMOのスピ	大
II	SOMOのスピ	SP, SDによる誘起スピ	中
III	SP, SDによる誘起スピ	SP, SDによる誘起スピ	小

a) SP:スピ分極, SD:スピ非局在化

表5-2B. 分子間スピ整列則

Type	X	A.M.	Y	G.S.
I	SOMO	per.	SOMO	HS
II	SOMO	par.	SOMO	LS
III	SOMO	per.	SPによる負のIS	LS
IV	SOMO	par.	SPによる負のIS	HS
V	SOMO	per.	SD,SPによる正のIS	HS
VI	SOMO	par.	SD,SPによる正のIS	LS
VII	SPによる負のIS	per.	SPによる負のIS	HS
VIII	SPによる負のIS	par.	SPによる負のIS	LS
IX	SPによる負のIS	per.	SD,SPによる正のIS	LS
X	SPによる負のIS	par.	SD,SPによる正のIS	HS
XI	SD,SPによる正のIS	per.	SD,SPによる正のIS	HS
XII	SD,SPによる正のIS	par.	SPによる負のIS	LS

A.M. アプローチモデル, per.:垂直, par.:水平, IS:誘起スピ

SP:スピ分極, SD:スピ非局在化, HS:高スピ, LS:低スピ

G.S.:基底スピ状態

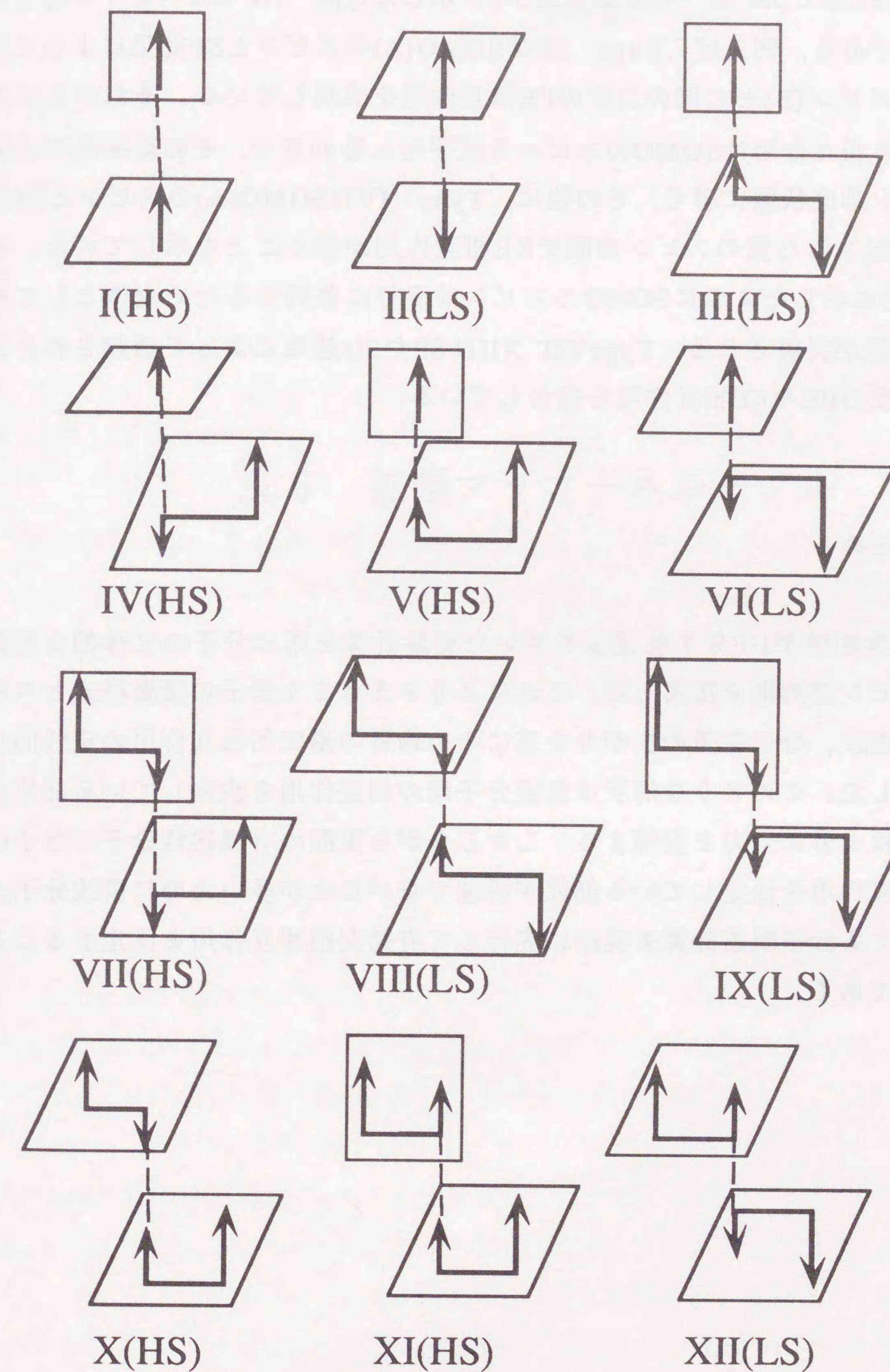


図5-3. APUMP計算に基づいた分子間スピ整列則

このようなper.型とpar.型への分類は図5-3に示したtype III~XIIのような場合にも必須のものである。例えば、Type IIIはSOMO(A)のスピンのSP効果によって誘起された負のスピンの(B)との間の二次のPE相互作用を表現している。それゆえにスルースペースの相互作用はSOMOのスピンを反平行に整列させ、その結果系の基底状態を低スピン基底状態に導く。その他に、Type IVはSOMO(A)のスピンのSP効果によって誘起された負のスピンの間でKE相互作用が働くことを示している。その結果、図5-3に示したようにSOMOのスピンは平行に整列するため全体として高スピン基底状態が実現される。Type VII~XIIはSPやSD効果によって誘起されたスピンの間の高次のPEやKE相互作用を表わしている。

§ 5. 5 まとめ

本章では、非制限型HF分子軌道法を用いた理論計算を基に分子の立体的な配置を考慮したスピン整列則を提案した。これによりさまざまな分子の積層様式とスピン密度、電荷密度、分子軌道の広がりを基にその物質の磁氣的相互作用の定性的な解釈を可能にした。このような解釈は隣接分子間の相互作用を決定している部位が明確なときには十分に効力を発揮する。しかしながら実際の有機磁性分子の分子構造は複雑で相互作用を決定している部位が明確でないことが多いために隣接分子クラスターに対する分子軌道計算を実際に行って有効交換相互作用を決定することは必要不可欠である。

§ 6 拡張マッコネルモデル

§ 6. 1 はじめに

第5章で定性的な分子間スピン整列規則を提案した。この規則によって分子間のスピン整列は12種類に分けられることがわかった。この章では有機物質の分子性結晶中で多くみられる積層様式を念頭において、それらの積層様式に対する有効交換相互作用を単分子のスピン密度とLCAO係数から求める拡張マッコネルモデルを提案することにした¹⁾。

§ 6. 2 INDO分子軌道法の有効性の検討

いままでの磁氣的相互作用の検討には主に非経験的分子軌道法を用いてきた²⁾。しかしながら実際の系のサイズはいままでに計算を進めてきたモデル分子に比べてモノマーのレベルで比較してもさらに大きい。また磁氣的相互作用を調べるにはさらにこの分子のクラスター計算を行わねばならず、どうしても半経験的分子軌道法を使わずに済ますことは不可能である。そこでわれわれは半経験的分子軌道法のなかでもスピン密度などを比較的精度良く見積もることのできるINDO法を用いることにした。

INDOの名前は intermediate neglect of differential overlapの略である。この他にも半経験的分子軌道法で有名な手法として complete neglect of differential overlap(CNDO)法があげられる。この手法では χ_p と χ_q が異なれば重なり積分をゼロとしてしまう近似法である。しかし無視される積分の中には実は物理的に重要なものも含まれている。そこでINDO法では一中心二電子積分ではZDO (zero differential overlap)近似をとらないことにする。しかし積分が2つの中心にわたる場合はZDO近似の立場を貫く。またINDO法では一中心二電子積分の値の(ss|ss)や(ss|p_ip_i)等をSTOを使って計算し、(sp_i|sp_i)等を原子スペクトルの実験結果から適当に見積もられる(ここでsは2s AO, p_iは2p_x等である)。

実際に非経験的分子軌道法とINDO法から得られるJ値を比較してみることにした。計算に使ったモデル分子はH₂NO二量体で積層様式は図3-3Aである。非経験的分子軌道法で用いた手法はAPUHF, APUMP2法で基底関数としてはSTO-3Gと4-

表6-1. INDO法と非経験分子軌道法のJ値による比較

Distance [Å]	INDO APUHF	STO-3G		4-31G	
		APUHF	APUMP2	APUHF	APUMP2
3.00	-22.4	-36.09	-49.28	-273.3	-369.5
3.20	-6.846	-10.80	-15.05	-115.8	-177.4
3.40	-2.052	-3.051	-4.350	-54.73	-82.35
3.60	-0.6059	-0.8124	-1.207	-24.60	-36.58
3.80	-0.1756	-0.1976	-0.3073	-10.38	-15.36
4.00	-0.0505	-0.0439	-0.0659	-2.061	-6.058
4.20	-0.0132	-0.0108	-0.0176	-1.471	-2.239
4.40	-0.0044	-0.0022	-0.0044	-0.4830	-0.7903
4.60	-0.0014	0.0000	-0.0002	-0.1537	-0.2634
4.80	-0.0004	0.0000	0.0000	-0.0439	-0.0878
5.00	-0.0002	0.0000	0.0000	-0.0114	-0.0220

31Gを用いた。その計算結果を表6-1に示す。この結果からINDO法を使って得たJ値も距離の増加とともに指数関数的に減少しており、その符号も非経験的手法と一致している。またその絶対値の大きさは基底関数にSTO-3Gを用いた場合と大変似ている。以上のことからINDO法は比較的分子サイズの大きい系に対して非経験的手法の替りに使用することが可能であることが判明した。

§ 6. 3 パラニトロフェニル α -ニトロニルニトロキシドの有効交換積分

さきほどのモデル分子の二量体において適当な積層様式になれば強磁性的相互作用を示すということが第5章までの計算結果からわかった。そこで本節ではさらに図6-1に示した実際の系に近いモデル分子を用いてさまざまな積層様式を仮定して理論計算を行うことにした。

この分子のクラスター計算を行う前にモノマーのスピンドensity, 電荷密度そしてMOレベルをみてみることにした。この分子の構造は平面(C_{2v})を仮定している。この結果は図6-1に示した。まず図6-1Aにスピンドensity, さらに括弧内に電荷密度を示した。この図から大きな正のスピンドensityがNO基の上に存在している。また α 炭素原子には負の大きなスピンドensityが存在していることがわかる。このことは前節のモデル分子(α -ニトロニルニトロキシド)と同様に α -ニトロニルニトロキシド基に大きなスピンドensity分極効果が効いていることを示している³⁻¹⁰⁾。またパラニトロフェニル基にもスピンドensityが存在している。しかもこれらのスピンドensityはスピンドensity交替則にしたがって互い違いの向きを向いて並んでいる。このスピンドensity分極効果は図5-3Bに示したように σ_v 平面の対称な α と β スピンドensity軌道が大きなエネルギー分裂を示していることと一致する。また図6-1Bに見られるようにSOMOが α スピンドensityの分子軌道が深く沈んでいることはフリーラジカルの反応性を減少させて安定ラジカル(captodative(CD))となっていることを意味している。Koopmansの定理によれば、 β スピンドensity MOのイオン化ポテンシャル(9.1eV)が最も小さいということはこのモデル分子にホールを導入すると三重項基底状態が実現することを示している。しかしながら Δ SCF(INDO)計算は一重項が1.07Kcal/mol三重項より安定であることを示している。このモデル分子の α と β スピンドensityのLUMOは主にパラニトロフェニル基に

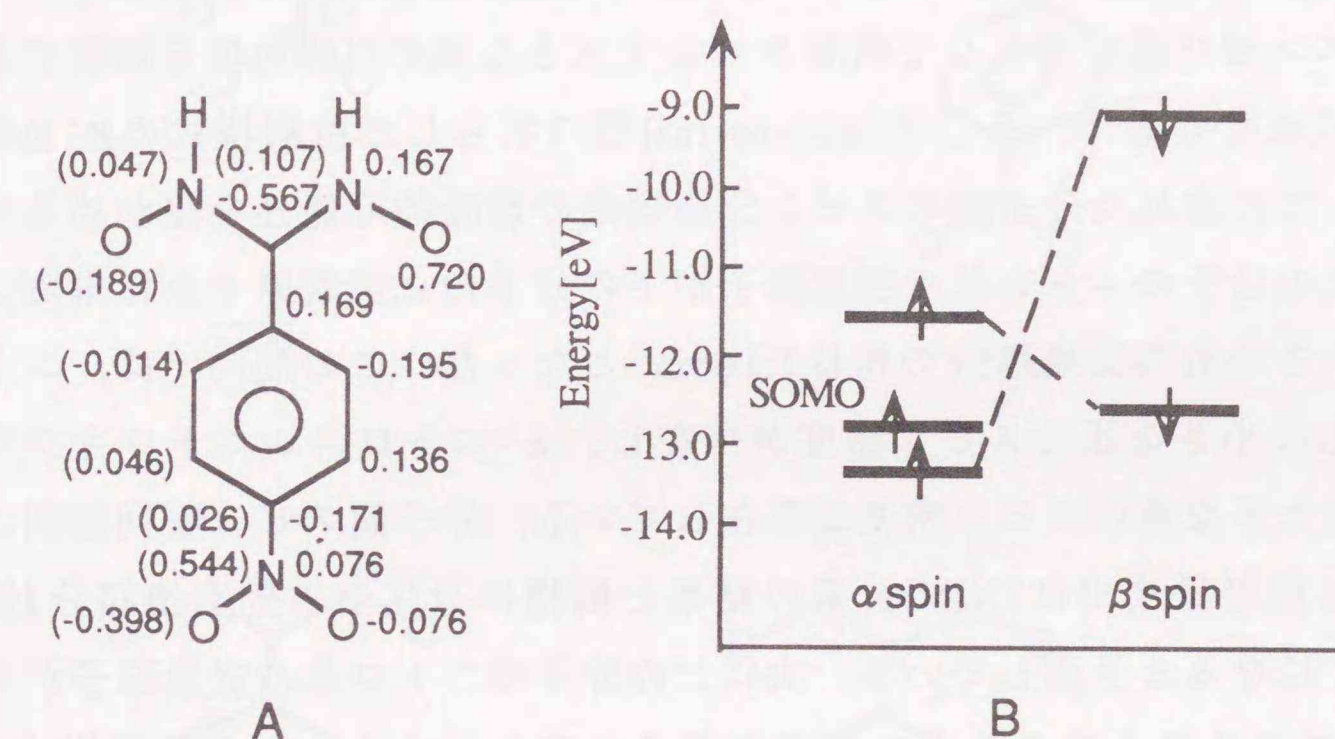


図6-1. p-NPNNモデル分子のスピンドensity (電荷密度) INDO法による軌道エネルギー

局在化しており、この置換基は電子吸引基として働いている。

INDO APUHF計算を図6-2に示したパラニトロフェニル α -ニトロキシドのface-to-face型の積層様式A~Dに対して行った。ここでは積層様式Dを除いてすべてのモノマーは平面分子で近似している。また分子間距離は3.3 Åで分子の長軸が平行になるように積層している。図6-2に示した分子間の点線はもっとも重なるの大きな原子間（ちょうど真上に存在する）を示している。二量体が完全に重なるような積層様式Aの有効交換積分は -236cm^{-1} である。この結果はベンジルラジカルやフェニルカルペンのgeminal型の積層に対して得られる結果と定性的に一致している。一方、すでにベンゼン環をずらして積層させると大きな負のJ(OO)項を抑制するという結論が得られている¹⁸⁾。そこでhead-to-tail型のずらした積層様式のB~Dをベンゼン環を介しての離れた分子間のスピン分極効果の理論的可能性を確かめるために検討した。上の分子のニトロ基の窒素原子が下の分子の α 炭素原子上に来るように積層させたときの有効交換積分の値は 7.16cm^{-1} となった。この配向では、ニトロ基の窒素原子上に小さな正のスピン密度が存在し、 α -ニトロニルニトロキシド基の炭素原子上に大きな負のスピン密度が存在している。分子間スピン整列規則によるとこのような積層様式ではINDO計算の結果と同様に全体の有効交換積分J値は正（強磁性的）になると予測している。次に上の分子のニトロ基の窒素原子が下の原子の α -ニトロニルニトロキシド基の酸素原子の真上にくるような積層様式Cにすると、J値は負（ -0.81cm^{-1} ）という値を示す。この場合、酸素原子上の正のスピン密度とニトロ基の窒素原子上の小さな正のスピン密度が相互作用している。したがってMO計算から得られる結果同様に負のJ値を予測する。しかしながらそのような小さな負のJ値はニトロ基を 30° 、 α -ニトロニルニトロキシド基を 50.2° 矢印の方向に回転させた分子を同様に積層させるとJ値の符号が反転し 1.51cm^{-1} という値をとった。このようにJ値の符号は分子の変形に対して非常に敏感である。なぜならこのような変形は反強磁性的に作用する軌道重なり（orbital overlap:OO）を抑制し、さらに強磁性的な交換項を増大させるからである。このように計算結果は他のフリーラジカルやフェニルカルペンの二量体の場合と同様にずらした積層様式（BやD）では強磁性的な分子間相互作用を実現できるということを示している。

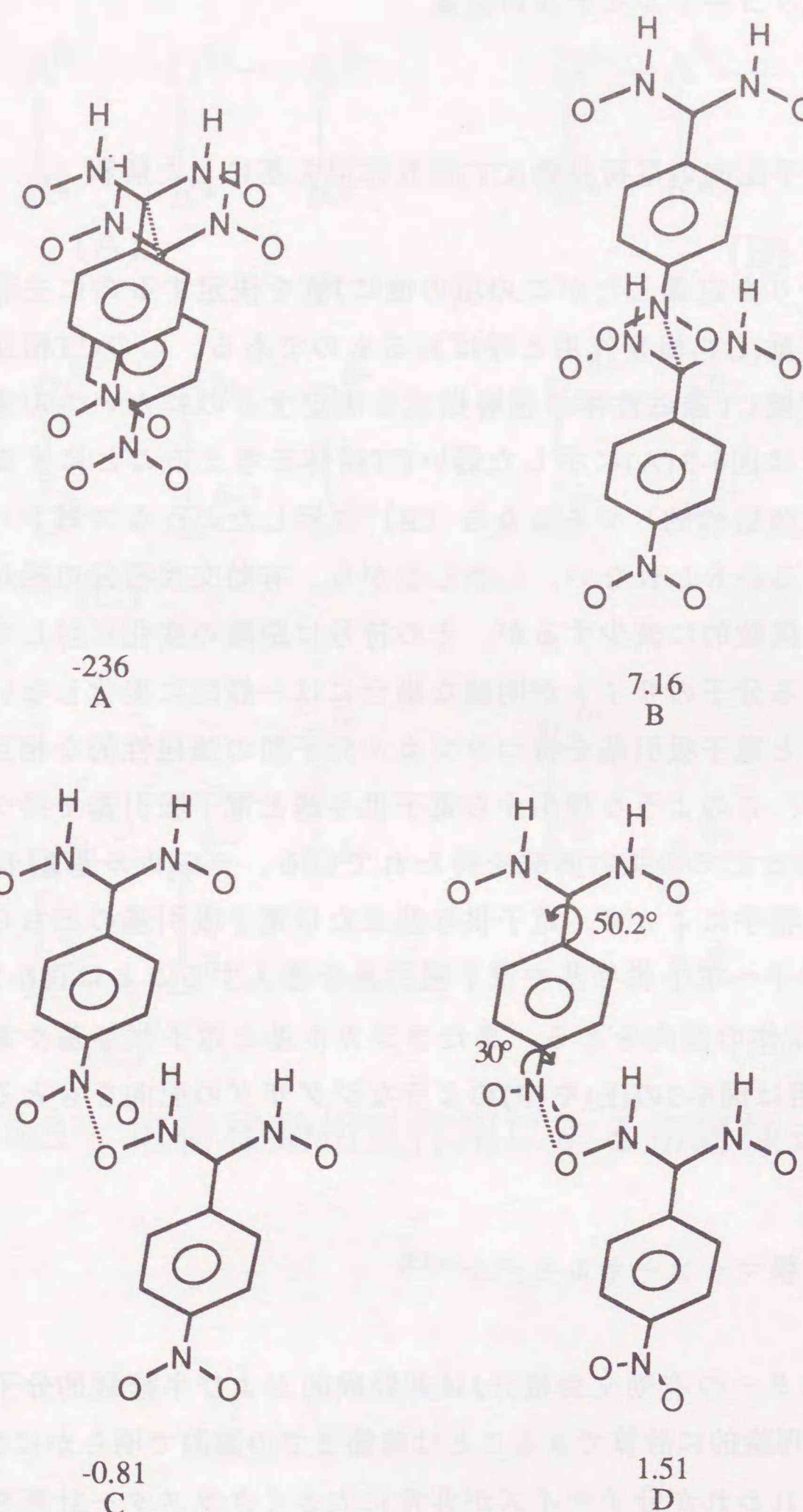


図6-2. p-NPNNモデル分子二量体の有効交換積分 $J(\text{cm}^{-1})$

§ 6. 4 拡張マッコネルモデルの提案

§ 6. 4. 1 分子配向の電荷移動(CT)相互作用を基にした解釈

前節で軌道重なりを定義したがこの項の他にJ値を決定するのに主導的な役割を果たすのが電荷移動(CT)相互作用と呼ばれるものである。このCT相互作用とクーロン相互作用は有機CT強磁性体の積層様式を決定するのにたいへん重要な役割を持つ^{12,13)}。ここでは図6-3(A)に示した弱いCT錯体を考えることにする。もし有効交換積分が負(反強磁性的)であるなら(B)に示したようなスピンパイエルス型の構造変化を生じるかもしれない。しかしながら、有効交換積分の絶対値は距離の増加とともに指数関数的に減少するが、その符号は距離の変化に対して敏感ではなく相互作用している分子のサイトが明確な場合には一般的に変化しないので、この現象は電子供与基と電子吸引基を持つラジカル分子間の強磁性的な相互作用を抑制するわけではない。このような理由から電子供与基と電子吸引基を持つラジカル分子が有機強磁性体としての強い興味を持たれている。ラジカル基 $R\cdot$ はそれ自身がその相互作用する相手によって、電子供与基または電子吸引基のどちらにでもなるのでラジカル分子へ電子供与基や電子吸引基を導入することは図6-3の(C)や(D)に示した弱いCT錯体の配向をとる。またラジカル基と電子供与基や電子吸引基との間のCT相互作用は図6-3の(E)や(F)のようなジグザグの配向をもとる可能性がある。

§ 6. 4. 2 拡張マッコネルモデル^{14,15)}

ラジカルクラスターの有効交換積分Jは非経験的および半経験的分子軌道法を用いることによって理論的に計算できることは前節までの議論で明らかになっている。そこで本節ではわれわれが分子サイズが非常に大きくクラスター計算を行うのが困難な分子間の有効交換積分J値の計算結果の定性的な説明を行うために提案した拡張マッコネルモデルについて解説する。拡張マッコネルモデルの基となるマッ

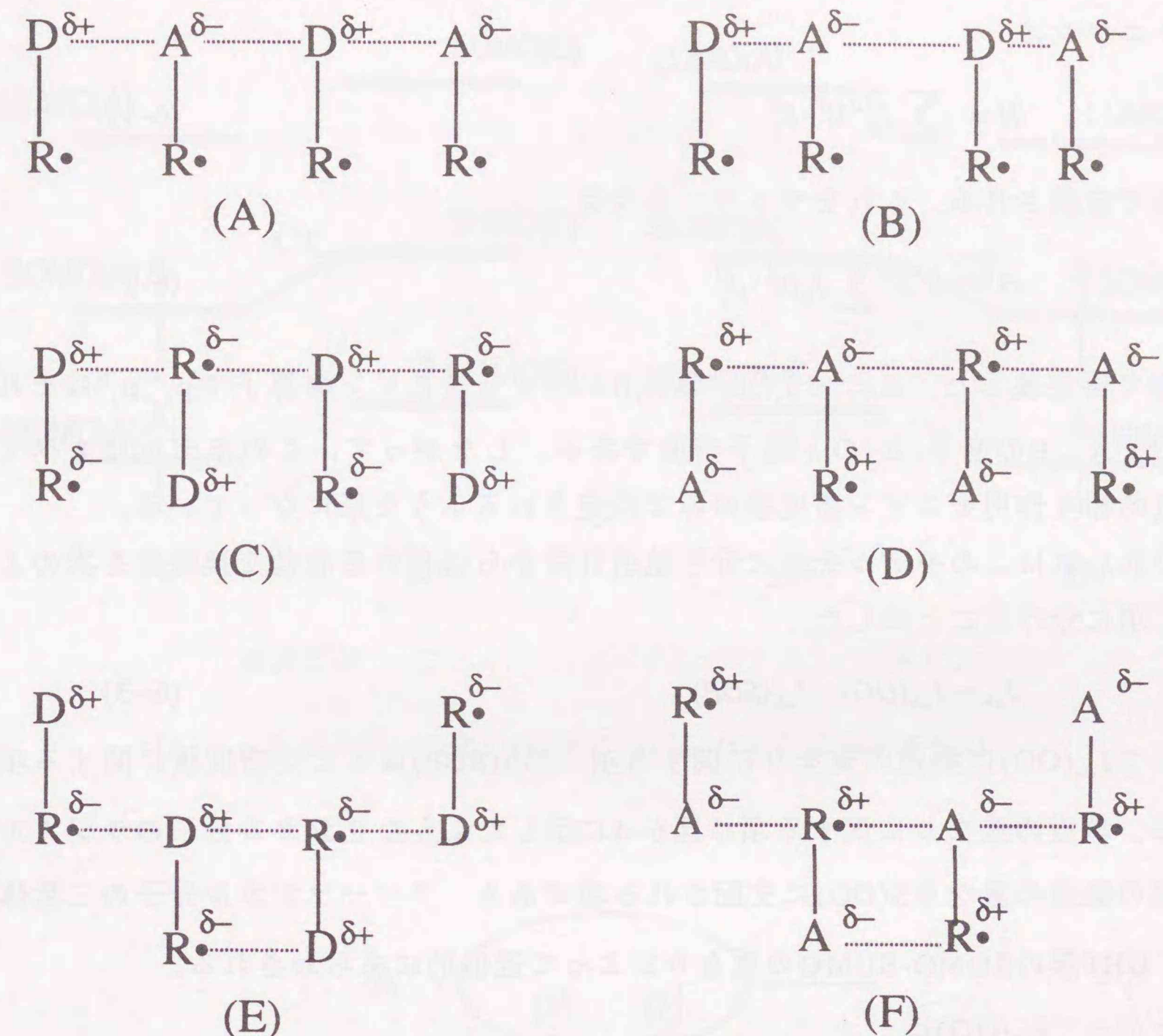


図6-3. 電荷移動相互作用による積層様式の変化

コーネルモデルは1963年に提案されたモデルである。ハイゼンベルグ型のハミルトニアンは

$$H = - \sum J_{ij}^{AB} S_i^A \cdot S_j^B \quad (6-1)$$

の形で定義される。これをマッコネルは

$$H = - S^A S^B \sum J_{ij} \rho_i^A \cdot \rho_j^B \quad (6-2)$$

の形で再定義した。ここで S_i^A, S_j^B はA, Bに対する全スピン演算子で ρ_i^A, ρ_j^B はそれぞれ分子AとBの原子iとjの π 電子密度である。したがって、このモデルはすべての磁氣的相互作用をスピン密度積のみで決定されるような形になっている。

われわれはこのモデルを基に分子軌道計算から得られる有効交換積分を次のような二項に分けることにした

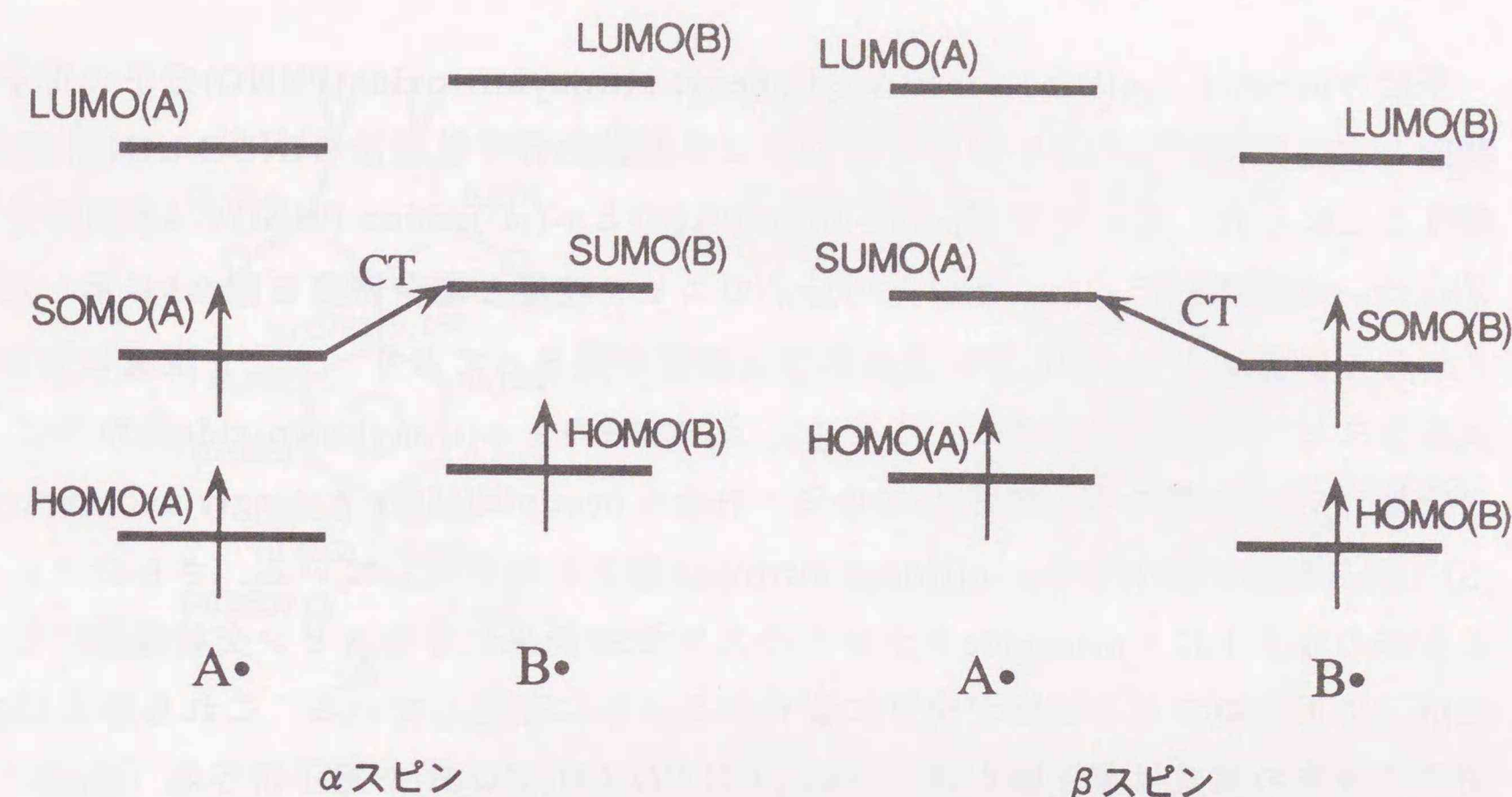
$$J_{ab} = J_{ab}(OO) + J_{ab}(SDP) \quad (6-3)$$

ここで $J_{ab}(OO)$ は軌道の重なりに関する項で $J_{ab}(SDP)$ はスピン密度積に関する項である。軌道の重なりに関する項は図6-4に示したようなラジカル分子のラジカル軌道間の軌道の重なり $S(OO)$ に支配される項である。フリーラジカル分子の二量体では、UHF解のSOMO-SUMOの重なりによって近似的にあらわされる。

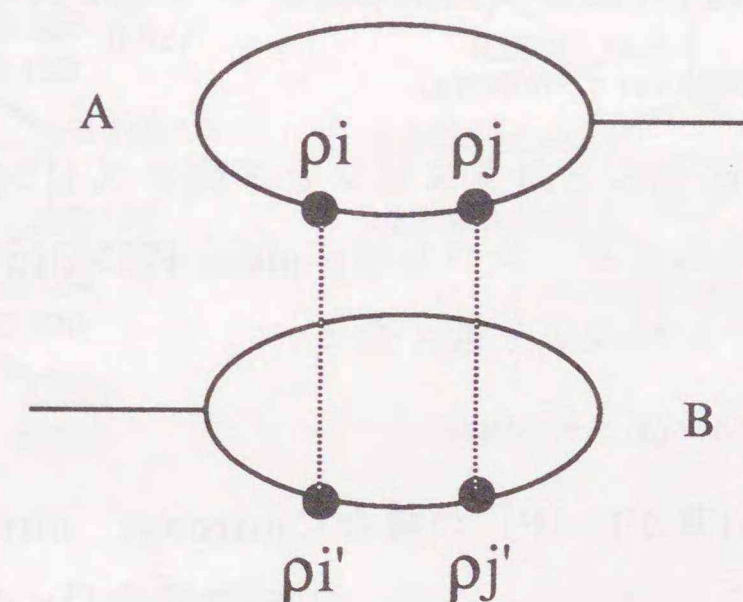
したがって $J_{ab}(OO)$ は

$$J_{ab}(OO) = J(OO) [(\sum C_{i,SO}(A) C_{i,SU}(B))^2 + (\sum C_{i,SU}(A) C_{i,SO}(B))^2] \quad (6-4)$$

ここで $C_{ip}(X)$ は上向きスピンの分子軌道pのLCMO係数を表わす。 $J(OO)$ は分子間有効交換積分を表わす。また $J(OO)$ は負の値をとり、反強磁性的相互作用の原因となる。一方、SDPに関する項 ($J_{ab}(SDP)$) はスピン分極効果によって誘起されたスピン密度に対する有効交換積分を現わす。この項はスピン密度の重なり方に依存して正（強磁性的）あるいは負（反強磁性的）の場合がありえる。これら2つの有効交換積分は事前に $J(OO)$ と $J(SDP)$ が与えられていれば積層されたラジカル分子に対してLCMO係数を用いて算出することができる^{16,17)}。



(A) α と β スピンの間のOO項に対応した電荷移動相互作用



(B) SDP項に対応するスピン分極効果によって誘起されるスピン密度

図6-4. 軌道重なり項とスピン密度積項の模式図

§ 6. 5 PNNOの電子状態と積層様式

平面のpara(p)-,meta(m)-substituted phenyl nitronyl nitroxide(PNNO)分子の電子状態と有効交換相互作用を検討するために半経験的分子軌道法のINDO UHF計算を行うことにした。そこでまずp-(m-)nitro PNNOとp-(m-)amino PNNOの4種類の分子について計算を行った。それらの分子のスピン密度と電荷密度を図6-5に示した。これらの計算結果からNO基に正のスピン密度が集まっており、また α 炭素に負の大きなスピン密度が存在する。このことはPNNOの α -nitronyl nitroxide基のスピン分極(SP)効果の存在を示している。singly occupied(SO)とsingly unoccupied(SU)分子軌道はPNNOの α -nitronyl nitroxide基上に局在化している。さらにフェニル基の原子上にもnitroxideラジカルの大きなSP効果によりスピン交替規則にしたがって正負のスピン密度が交互に現われるように存在している。これらのスピン密度の分布の様式は電子吸引基(A=NO₂,CN,CO₂CH₃,CO₂H)や電子供与基(D=N(CH₃)₂,NH₂,OCH₃,OH)をパラ位でもメタ位のPNNO分子にでもまったく同様に現われている。しかしながら電荷分布の様式はAとDで大きく異なっている。

図6-6にはp-nitro PNNOとp-dimethylamino PNNOの軌道エネルギー準位を示してある。これらの分子の占有軌道のエネルギーレベルは次のようになる。

$$\epsilon_{HOMO(\beta)} > \epsilon_{SOMO(\alpha)} > \epsilon_{HOMO(\alpha)} \quad (6-5)$$

このことはSP効果に対応する上向きスピンと下向きスピンのHOMOの大きな解裂を意味する。LUMOのエネルギーレベルはp-nitro PNNO(p-NPNN)の場合、次のようにSUMOのエネルギーレベルより低くなる。

$$\epsilon_{SOMO(\beta)} > \epsilon_{LOMO(\beta)} > \epsilon_{HOMO(\alpha)} \quad (6-6)$$

このことはp-nitrophenyl基がD(F)の場合にnitronyl nitroxide基に対して電子吸引基として働いていることを示す。一方、C(E)の場合はp-dimethylaminophenyl基はnitronyl nitroxide基に対して電子供与基として働いている。この傾向は他の電子供与基や電子吸引基でも認められる。

図6-7に置換PNNO二量体の仮想的な積層様式を示した。積層様式Iはface-to-faceの積層を示しており、この積層様式から積層したベンゼン環の6階回転軸を中心に0°, 60°, 120°, 180°と回転させて全体の磁氣的相互作用を調べた。それ

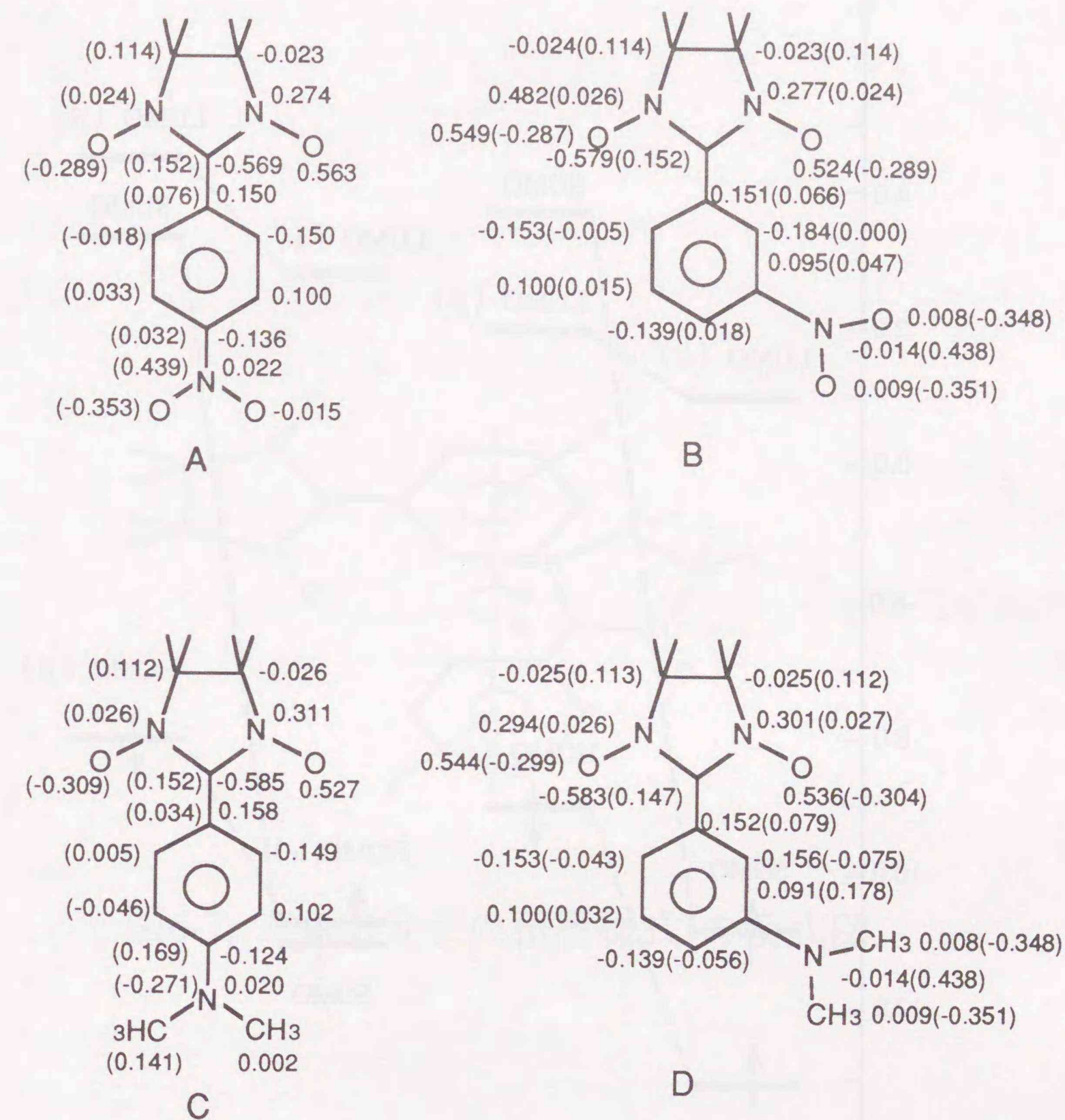


図6-5. メタ位, パラ位置換NPNNとジメチルアミノPNNOのスピン密度(電荷密度)

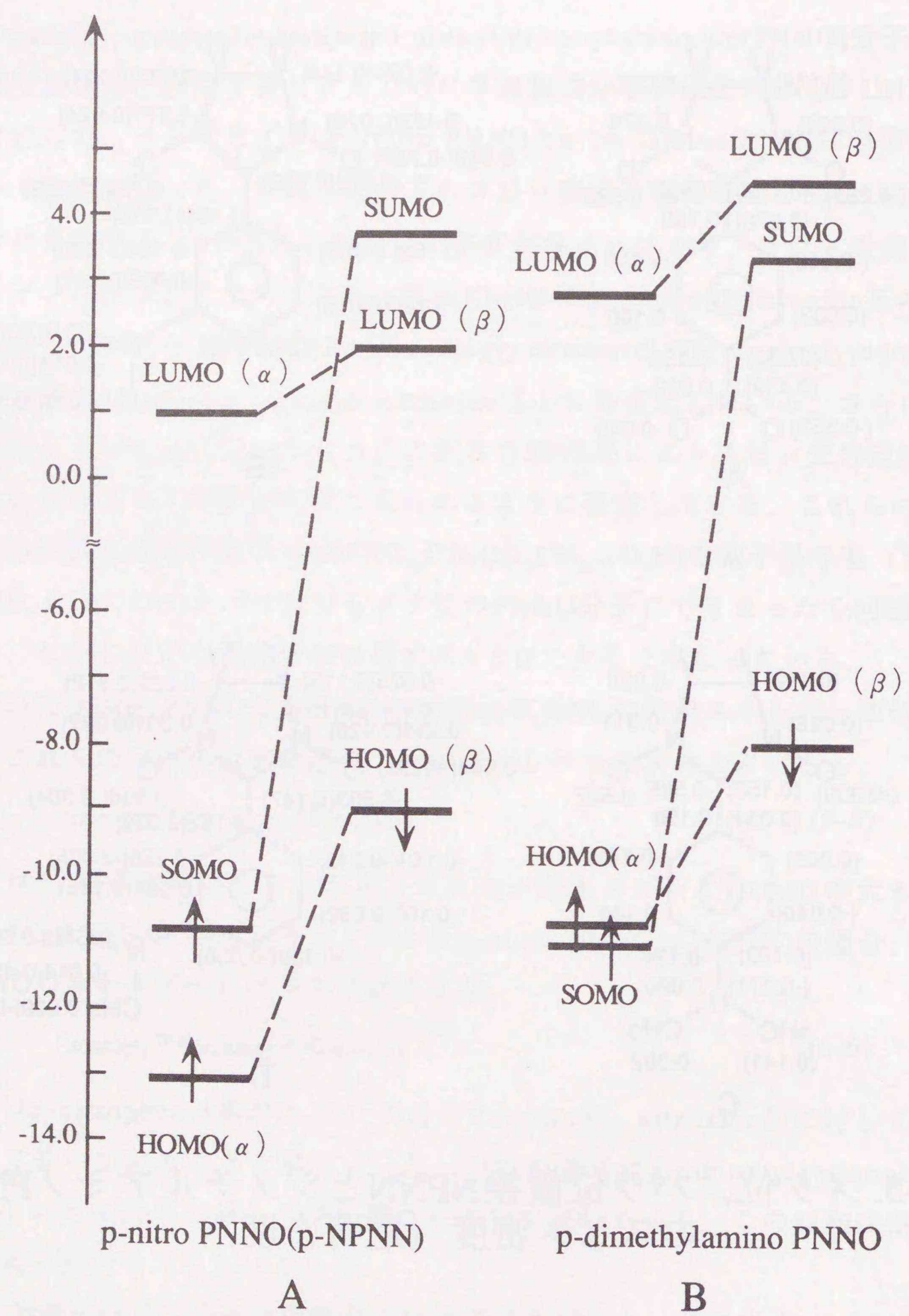


図6-6. p-NPNNとp-dimethylaminoPNNOの軌道エネルギーレベル

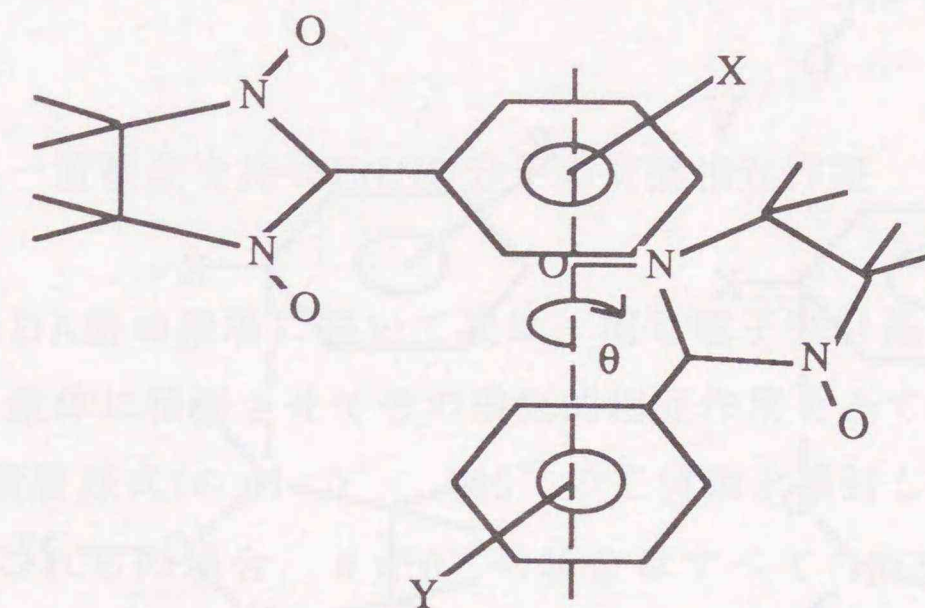


図6-7. PNNO分子の積層様式Iの模式図

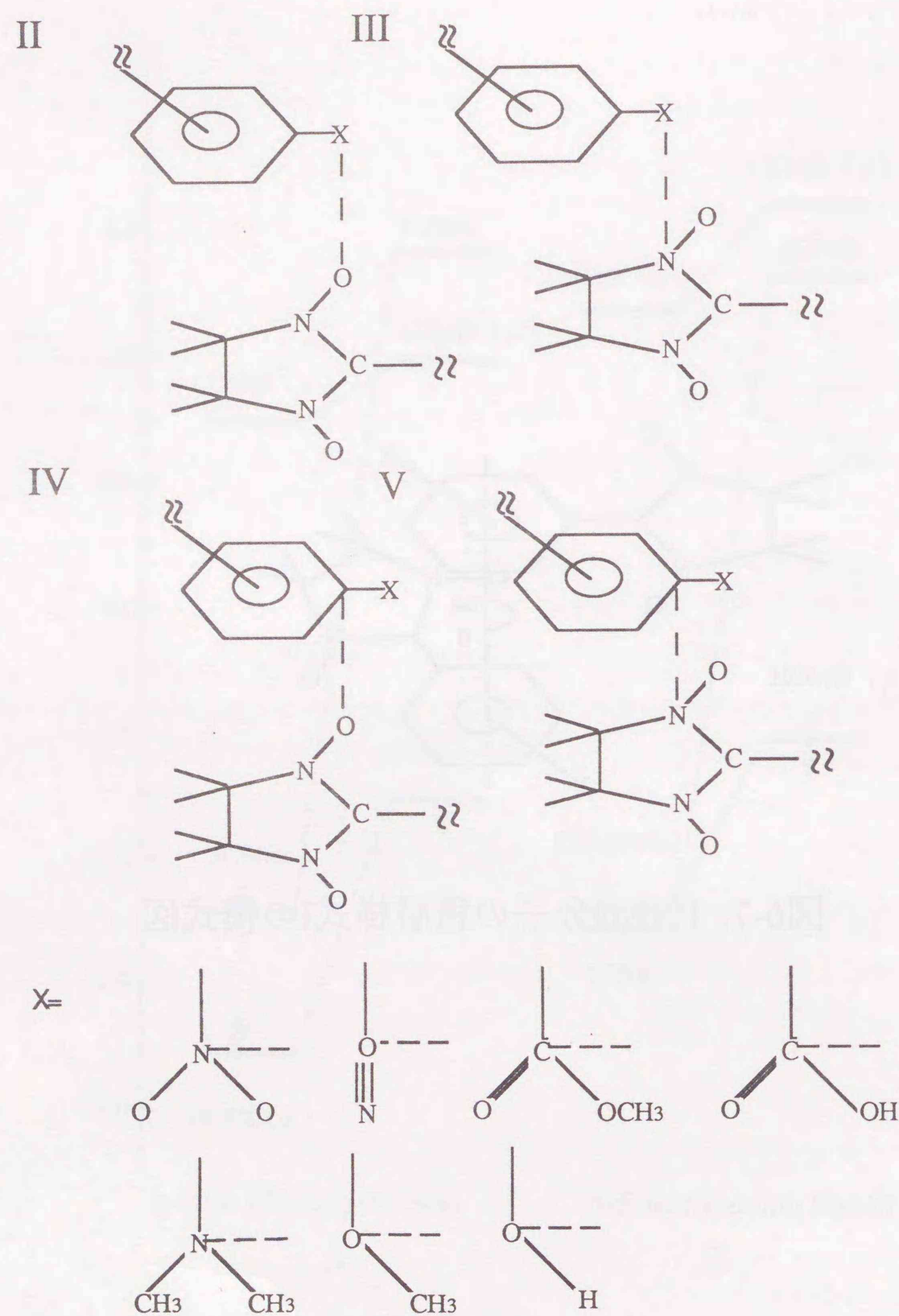


図6-8. PNNO分子のスライド積層積層様式

それぞれの回転の度数にあわせてgeminal,ortho,meta,paraと呼ぶことにする。これらの計算結果は表6-2に示した。図6-5のスピンドル密度からみてベンゼン環のSDP項は $\theta = 0^\circ$ と 120° のときに反強磁性的な相互作用を示し、 $\theta = 60^\circ$ と 180° の時に強磁性的な相互作用を示すと考えられる。この予想通り $\theta = 0^\circ$ と 120° の時にはすべての場合において反強磁性的相互作用を示した。しかしながら平面構造のPNNO二量体で $\theta = 60^\circ$ のときにはNO基同士の重なりが生じるためSDP項の強磁性的な相互作用に軌道重なりのお項が打ち勝って反強磁性的になった。しかしながら、この場合にもNO基の間の相互作用を無視すれば当初の予想と同じく強磁性的な相互作用を示した。

§ 6. 6 同一置換基を持つPNNO分子の交換相互作用

さきほどのDA型の積層に続いて次は、同じ電子吸引基どうし、または電子供与基どうしを二量体に積層させてその磁氣的相互作用をみてみることにした。まず図6-7に示した積層様式Iの $\theta = 0^\circ$ 、 180° の二種類を検討した。これらの結果は表6-3に示した。これらの場合、 θ が 0° の場合はすべての有効交換積分が反強磁性的となった。また 180° の場合には逆にすべてが強磁性的な値を示した。 θ が 180° の場合はWudl⁵⁾らの合成した α 相p-NPNNのモデル系となる。

PNNOのラジカルサイトと電子供与基Dまたは電子吸引基AとのCT相互作用は積層モデルのEやFのようなジグザグ型になる可能性が高い。事実、 β 、 γ 相のp-NPNNの結晶構造はこのようなタイプの積層様式となっている。そこでわれわれは、積層モデルEやFのようなジグザグ型の積層様式の有効交換積分を求めるために図6-6に示した一点で重なりを持つスライド積層様式II,III,IV,Vの4タイプを計算した。積層様式IIでは置換基Xの中心がニトロキシドラジカルの酸素原子とコンタクトしている。それに対して積層様式IIIでは置換基Xがニトロキシドラジカルの窒素原子とコンタクトしている。一方、積層様式IVとVでは置換基のついている根元の炭素原子がニトロキシドラジカルの酸素原子もしくは窒素原子とそれぞれコンタクトしている。表6-2に計算したこれらのJ値を示した。これによるとp-ジメチルPNNOの積層様式IIとIIIに対するJ値はそれぞれ 7.23 と 4.13cm^{-1} となる。p-メトキシ

表6-2. 拡張マッコーネルモデルを用いた置換PNNO分子DA型二量体の有効交換積分

X	Y	I($\theta=0^\circ$)	I($\theta=60^\circ$) ^{a)}		I($\theta=120^\circ$)	I($\theta=180^\circ$)
			A	B		
p-N(CH ₃) ₂	p-NO ₂	-83.4	-22.7	4.57	-4.27	4.86
	m-NO ₂	-83.9	-22.4	6.38	-4.30	5.55
	p-CN	-88.9	-23.3	5.66	-5.77	6.05
	m-CN	-88.7	-24.5	5.56	-5.75	4.68
	p-CO ₂ CH ₃	-84.2	-22.6	5.07	-10.3	9.08
	m-CO ₂ CH ₃	-89.2	-24.3	5.79	-6.04	5.25
m-N(CH ₃) ₂	p-NO ₂	-83.9	-22.4	4.55	-4.30	5.55
	m-NO ₂	-97.1	-25.5	6.17	-7.53	6.01
	p-CN	-89.4	-23.1	5.64	-5.82	6.90
	m-CN	-89.1	-21.8	5.58	-6.63	5.53
	p-CO ₂ CH ₃	-84.8	-22.4	5.01	-9.98	9.68
	m-CO ₂ CH ₃	-89.6	-24.3	3.10	-9.40	6.11
p-OCH ₃	p-NO ₂	-83.1	-22.9	4.16	-4.09	4.66
	m-NO ₂	-96.7	-28.7	6.24	-6.38	4.82
	p-CN	-88.6	-23.5	5.53	-5.57	5.80
	m-CN	-88.4	-22.7	5.43	-5.58	4.43
	p-CO ₂ CH ₃	-83.9	-22.8	4.95	-8.82	8.89
	m-CO ₂ CH ₃	-89.9	-24.5	5.64	-5.87	2.01
m-OCH ₃	p-NO ₂	-83.9	-22.2	4.50	-4.26	5.47
	m-NO ₂	-97.4	-25.2	6.10	-7.30	5.92
	p-CN	-89.5	-22.9	5.57	-5.77	6.81
	m-CN	-89.2	-21.7	5.52	-6.58	5.44
	p-CO ₂ CH ₃	-84.8	-22.2	4.49	-9.77	9.58
	m-CO ₂ CH ₃	-89.7	-24.2	3.05	-9.34	6.02

a) NO基の間の相互作用をAの場合は含むのに対し, Bの場合は無視している.

表6-3. 拡張マッコーネルモデルを用いた置換PNNO分子同一分子積層型二量体の有効交換積分

X	I		II	III	IV	V
	$\theta=0^\circ$	$\theta=180^\circ$				
p-NO ₂	-88.1	7.78	-0.50	-0.21	4.09	1.70
p-CN	-89.7	8.30	-1.30	-0.67	4.54	2.32
p-CO ₂ CH ₃	-92.2	16.9	-2.67	-1.16	4.27	1.86
p-N(CH ₃) ₂	-88.6	3.76	7.23	4.13	4.02	2.27
p-OCH ₃	-88.1	3.25	8.68	5.02	3.75	2.17
m-NO ₂	-108.1	6.67	0.50	0.42	-3.54	-0.31
m-CN	-89.0	5.58	0.84	0.42	-3.11	-1.67
m-CO ₂ CH ₃	-90.7	6.75	1.99	1.05	-3.27	-1.73
m-N(CH ₃) ₂	-89.3	5.48	-0.44	-0.23	-2.95	-1.54
m-OCH ₃	-91.8	5.31	-0.58	-0.30	-2.82	-1.46

PNNO分子の積層様式IIとIIIに対するJ値はそれぞれ8.68と5.02cm⁻¹となっている。積層様式IVとVに対するJ値はすべて正（強磁性的）になっている。しかしながらメタ置換のものはすべて負（反強磁性的）になっている。この一般的な傾向は導入した置換基の性質とは独立な結果である。

§ 6. 7 まとめ

非経験的分子軌道法を実行することが困難な系に対して半経験的分子軌道法のINDO法を適用する際に、INDO法が非経験的分子軌道法とどのような差異があるのかを比較検討するためにモデル分子としてH₂NO二量体を選び、その有効交換積分の距離依存性を検討した。その結果は有効交換積分の符号は変化せず、その絶対値は距離の増加とともに指数関数的に減少しており、ab initio UHF法から得られる結果と比較的よい一致を示した。そのため実際の有機磁性体の有効交換相互作用を求めるためにこの手法が大変有効な方法であることが判明した。この計算手法で置換PNNO分子の電子状態を計算した結果からPNNO分子に電子供与基または電子吸引基を導入したどちらの場合においてもラジカル軌道近傍のスピン分極が非常に大きいことがわかった。また第5章で導入した分子間スピン整列則の平行に分子を積層した場合のクラスターの近似計算として拡張マッコネルモデルを提案し実行した結果、置換PNNO分子のDA型の積層様式や同一分子同士の積層様式の場合の有効交換積分の符号と絶対値はその分子種によって大きく変化せず、積層様式ごとに非常に似かよった傾向を示すことがわかった。このことから分子性結晶型有機磁性体の有効交換相互作用は分子に導入された置換基によって分子内の電子状態が大きく変化して有効交換積分の大きさが変化するわけではなく、置換基の導入による結晶内の分子配向や分子間距離の変化によって決定されることが考えが得られた。

§ 7 PNNO分子に対する相転移温度の見積もり

§ 7. 1 はじめに

前章で拡張マッコーネルモデルにより仮想的な積層様式の有効交換積分を求めた。この結果は実際の有機磁性体で示される有効交換積分にかなり近い値を示した。そこで、本章では前章で得られた有効交換積分を使って相転移温度の見積もりを行うことにする。

§ 7. 2 PNNO分子の転移温度の見積もり

図6-7のIの積層様式の4つの配向を仮定して、式(6-3,4)から求めた有効交換積分を用いて相転移温度 T_c の算出する。今回はモデルPNNO分子が一次元的鎖を形成して、その一次元鎖が非常に低温で擬一次元系を形成していると考えことにする。これらの相転移温度の算出式としては、BerlinとKacによって導出された単純格子の等方的sphericalモデル³⁾によれば、

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{J} \sum_k \frac{1}{3 - \cos k_x - \cos k_y - \cos k_z} \quad (7-1)$$

で与えられる。ここで k_i ($i=x, y, z$)は波数ベクトルを示す。これを基にOguchiによって異方的なモデルの T_c の導出式(7-2)²⁾が提案された。

$$\frac{1}{T_c} = \sum_k \frac{1}{J_1[4 - \cos k_x - \cos k_y] + J_2[1 - \cos k_z]} \quad (7-2)$$

この式では、Z軸が結晶のc軸となっている。次に $\eta = J_1/J_2$ ただし $J_2 \gg J_1$ として k_z で積分すると

$$\frac{J_1}{T_c} = \int_0^\pi dk_x \int_0^\pi dk_y [(2 + \eta - \cos k_x - \cos k_y)^2 - \eta^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (7-3)$$

となる。ここで大きな η に対して、この式は

$$\frac{J_1}{T_c} = \frac{1}{\eta^{\frac{1}{2}} \pi^2} \int_0^\pi dk_x \int_0^\pi dk_y [2(2 - \cos k_x - \cos k_y)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (7-4)$$

となる。この式を数値解析により解くと

$$T_c = 1.556(J_1 J_2)^{1/2} \quad (7-5)$$

という関係が得られる。そこで我々は隣接鎖間の相互作用が非常に小さいとして次ように式(7-5)の係数と一次元鎖間の有効交換積分をパラメータ化して置換PNNO分子に適用した^{1,2)}。

$$T_c = C(J_{ab} J_{inter})^{1/2} = [J_{ab}(C^2 J_{inter})]^{1/2} \quad (7-6)$$

J_{inter} は磁氣的相互作用を持つ鎖の間の有効交換積分を表わし、 J_{inter} は非常に小さい値のため $C^2 J_{inter} = 0.1 K^2$ と仮定して計算を行った。これらを使ってPNNOの積層様式Iのすべての可能な場合を計算した。これらの結果は表7-1に示した。拡張マッコーネルモデルを用いて計算すると $\theta = 0^\circ$ の場合、すべての二量体の有効交換積分が反強磁性的な相互作用を示し、これらの値は80から100 cm^{-1} の範囲にある。このことは反強磁性的なCT錯体の実現の可能性を示している。そして相転移温度は3K程度の温度となる。しかしながらmethyl基どうしの反発がこの配向を妨げると考えられる。

積層様式Iの $\theta = 60^\circ$ の場合には、ベンジルラジカルやフェニルカルベンの場合とは反対に、有効交換相互作用が反強磁性的になる。これはNO基同士の分子軌道の重なりが存在が原因と考えられる。そこで、このNO基同士が回転して重なりが無視できるようにすれば表4-1の $\theta = 60^\circ$ のBの様に強磁性的な相互作用を実現する可能性がある。

$\theta = 120^\circ$ の場合には、計算した有効交換相互作用が反強磁性的になった。ただしこれらの値は3-10 cm^{-1} と非常に小さい値になった。これは図6-7からもわかるようにNO基の軌道の重なりがなくなったことに起因すると考えられる。またJ値の減少により T_c は1K以下という計算結果となった。

$\theta = 180^\circ$ の場合には計算したすべての有効交換積分の値が強磁性的になった。これはnitronyl nitroxideの間の直接の軌道重なりが無くなったこととJ値のSDP項が強磁性的になったことに由来する。このようなanti積層の場合の強磁性的相互作用の存在はベンジルラジカルやフェニルカルベンの時にも同様に確認される。有効

表7-1. 拡張マッコーネルモデルを用いた置換PNNO分子DA型二量体の相転移温度

X	Y	I($\theta=0^\circ$)	I($\theta=60^\circ$) ^{a)}		I($\theta=120^\circ$)	I($\theta=180^\circ$)
			A	B		
p-N(CH ₃) ₂	p-NO ₂	2.89	1.51	0.68	0.65	0.70
	m-NO ₂	2.90	1.50	0.80	0.66	0.74
	p-CN	2.98	1.53	0.75	0.76	0.78
	m-CN	2.98	1.56	0.75	0.76	0.68
	p-CO ₂ CH ₃	2.90	1.50	0.71	1.01	0.95
	m-CO ₂ CH ₃	2.99	1.56	0.76	0.78	0.72
m-N(CH ₃) ₂	p-NO ₂	2.90	1.49	0.67	0.66	0.74
	m-NO ₂	3.12	1.60	0.79	0.87	0.78
	p-CN	2.99	1.52	0.75	0.76	0.83
	m-CN	2.98	1.48	0.75	0.81	0.74
	p-CO ₂ CH ₃	2.91	1.50	0.71	1.00	0.98
	m-CO ₂ CH ₃	2.99	1.56	0.56	0.97	0.78
p-OCH ₃	p-NO ₂	2.88	1.51	0.64	0.64	0.68
	m-NO ₂	3.11	1.69	0.79	0.80	0.69
	p-CN	2.98	1.53	0.74	0.75	0.76
	m-CN	2.97	1.51	0.74	0.75	0.67
	p-CO ₂ CH ₃	2.90	1.51	0.70	0.94	0.94
	m-CO ₂ CH ₃	3.00	1.57	0.75	0.97	0.45
m-OCH ₃	p-NO ₂	2.90	1.49	0.67	0.65	0.74
	m-NO ₂	3.12	1.59	0.78	0.85	0.77
	p-CN	2.99	1.57	0.75	0.76	0.83
	m-CN	2.99	1.47	0.74	0.81	0.74
	p-CO ₂ CH ₃	2.91	1.49	0.70	0.99	0.98
	m-CO ₂ CH ₃	2.99	1.56	0.55	0.97	0.78

a) NO基の間の相互作用をAの場合は含むのに対し, Bの場合は無視している.

表7-2. 拡張マッコーネルモデルを用いた置換PNNO分子同一分子積層型二量体の相転移温度

X	I		II	III	IV	V
	$\theta=0^\circ$	$\theta=180^\circ$				
p-NO ₂	2.98	0.88	0.22	0.14	0.64	0.41
p-CN	2.99	0.91	0.36	0.26	0.67	0.48
p-CO ₂ CH ₃	3.04	1.30	0.52	0.34	0.65	0.43
p-N(CH ₃) ₂	2.98	0.61	0.85	0.64	0.63	0.48
p-OCH ₃	2.97	0.57	0.93	0.71	0.61	0.47
m-NO ₂	3.29	0.82	0.22	0.20	0.59	0.56
m-CN	2.98	0.75	0.29	0.21	0.56	0.41
m-CO ₂ CH ₃	3.01	0.82	0.45	0.32	0.57	0.42
m-N(CH ₃) ₂	2.99	0.74	0.21	0.48	0.54	0.39
m-OCH ₃	3.03	0.73	0.24	0.17	0.53	0.38

交換積分の絶対値はさほど大きくないが、これらのCT錯体は強磁性体となる良いモデルである。

また図6-8の積層様式II~Vの強磁性相転移の見積もりは表7-2に示した様にどの場合も約1.0K以下という値が予測される。

§ 7. 3 まとめ

前章で扱ったPNNO関連分子の相転移温度を拡張マッコーネルモデルから得られた有効交換相互作用を基に式(7-6)を使って算出したところ、異なる置換基を持つどのPNNO分子に対してもおよそ1.0K程度の相転移温度が得られた。これらの傾向は置換基を変えることによって分子間の有効交換相互作用がここで行ったような仮想的な積層様式では大幅に高くないことを示している。つまり分子性結晶の有機磁性体の相転移温度を高くするには結晶内の配位数を大きくし、さらに隣接分子間距離を近くすることが必要であるということを示している。

§ 8 β 相p-NPNN分子の有効交換相互作用

§ 8. 1 はじめに

これまでの理論計算は安定ラジカルであるニトロキシドラジカルのモデル分子を用い、さらにその分子を任意の積層様式で積層させた場合の磁氣的相互作用の検討を行ってきた。これらの理論計算の結果、スピン分極効果やスピン非局在化効果により生じた誘起スピンをうまく相互作用させることによりクラスターを構成する分子間の磁氣的相互作用が強磁性的になることが判明した。またこれらを計算する手段として非制限型HF計算が有効であることもわかった。特に半経験的分子軌道法であるINDO法がモデル分子の磁氣的相互作用を定性的に解釈できることが分かったので実際の有機磁性体となる物質系の理論計算を行うための手段として利用することにする。したがって本章以降で行う計算は、ことわらない限り基本的にこのINDO法を用いている。これは非経験的分子軌道法を実行するにあたって大きな基底関数を用い、さらに電子相関補正をおこなうことが現在のところ実質的に不可能であることに起因する。

この章で取り扱う分子は、有機強磁性体の代表例として β 相p-NPNN (p-nitrophenyl nitronyl nitroxide) 分子を選んだ。この分子に対する計算結果はその磁氣的相互作用を理論的に十分解釈できるものであった。

§ 8. 2 強磁性相転移温度の見積り

今回取り扱った β 相は実験結果から強磁性相転移温度が測定されている。そこでわれわれは、理論計算から得られた有効交換積分(J値)を用いて相転移温度を見積もることにした。ここで用いた方法はいわゆる平均場の方法である。以下にその導出を示す。相転移温度を見積もるには、いわゆるLangevin-Weissの平均場近似^{1,2)}を図8-1に示したようなフリーラジカルの分子性結晶に適用する。この図8-1は分子(a)にある局在スピン S_a が隣接したフリーラジカル(b,c...)と相互作用することを意味し、ハイゼンベルグモデルによって交換相互作用が式(8-1)のように表わされる。二行目では全体平均の交換相互作用を各サイト間の有効交換積分に分けている。

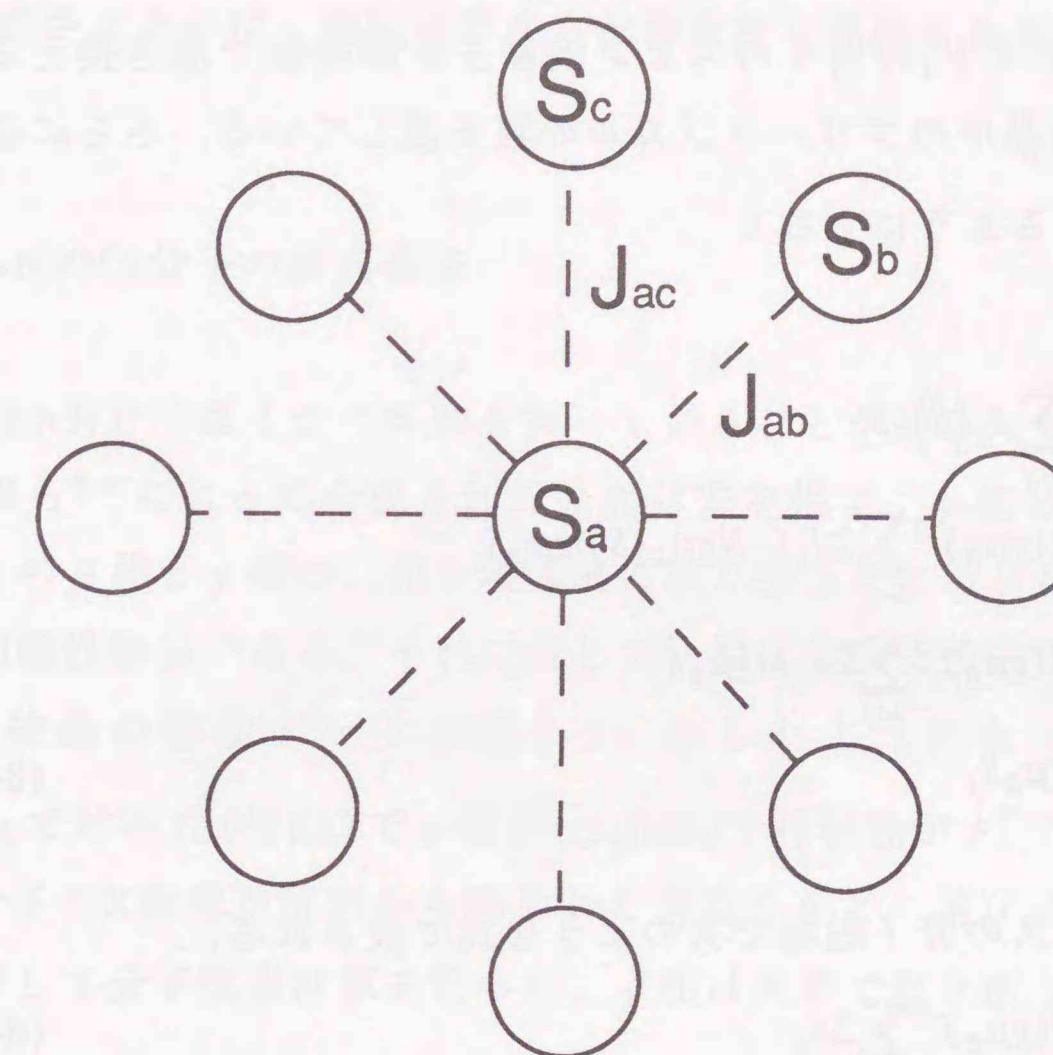


図8-1. Langevin-Weissの分子磁場の模式図

$$\begin{aligned}
E_{ex} &= -2J \sum_{i<j} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \\
&= -2 \sum_{i<j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j
\end{aligned} \quad (8-1)$$

ここで中心となるサイトjの周りのスピン演算子を期待値で置き換えると次式の様になる。またNは結晶中のフリーラジカルを表している。さらに磁気モーメント- $Ng\mu_B$ が導出されるようにすると

$$\begin{aligned}
E_{ex} &= -2 \sum_{i<j} J_{ij} \langle \hat{S}_i \rangle \cdot \hat{S}_j \\
&= N^{-1} (g\mu_B)^{-2} \sum_{i<j} 2J_{ij} (-Ng\mu_B \langle \hat{S}_i \rangle) g\mu_B \hat{S}_j \\
&= N^{-1} (g\mu_B)^{-2} \sum_{i<j} 2J_{ij} Mg\mu_B \hat{S}_j \\
&= AM\mu_B S_j
\end{aligned} \quad (8-2)$$

となる。AMはワイスの分子磁場で次のような式で表される。

$$A = N^{-1} (g\mu_B)^{-2} \sum_{i<j} 2J_{ij} \quad (8-3)$$

ここでLangevinの理論より全系の磁気モーメントは次のようになる。

$$M = Ng\mu_B JB_J(\chi) \quad (8-4)$$

また $B_J(\chi)$ はBrillouin関数である。またJは全角運動量を表す。また全系が分子磁場AM中に置かれているとして $H=AM$ とし、さらに軌道モーメントは死んでいてSだけが残っているとして $J=S$ と置くことにすると

$$M = Ng\mu_B JB_S(\chi) \quad (8-5)$$

$$\chi = g\mu_B SAM / k_B T \quad (8-6)$$

となる。Brillouin関数はJ(この場合はS)が無限大になると、ランジュバン関数は $\coth x - 1/x$ となる。Curie点つまりMが小さい(xが小さい)ときにはBrillouin関数は次のようになる。

$$B_S(\chi) \rightarrow [(S+1)/3S]\chi \quad (8-7)$$

よって相転移温度を求める式は次のようになる。

$$k_B T_c = \frac{2}{3} \sum_{a<b} S(S+1) J_{ab} \quad (8-8)$$

したがってJ値さえあれば、理論計算から転移温度が見積もれることになる。

§ 8. 3 p-NPNN分子の結晶構造

現在、p-NPNN分子は4つの多形を持っていることが知られている。このうち、木下、阿波賀ら³⁻⁶⁾によって合成された β 相は安定相で、 γ 相は準安定相である。われわれはこの β 相と γ 相の二相を理論的に取り扱うことにした。この β 相は世界で初の有機強磁性物質である。それに対して γ 相は有機反強磁性物質である。これらの分子性結晶の構造データは表8-1に示したようになっている。 β 相はorthorhombicで対称性がFdd2で γ 相がtriclinicで対称性が $P\bar{1}$ である。本章では β 相p-NPNN分子のX線構造解析から得られた構造をもとに選びだした隣接分子のクラスターに対して分子軌道計算を行った。 γ 相は次章で取り扱うことにする。

§ 8. 4 β 相 p-NPNN分子の磁氣的相互作用

β 相の空間対称性はさきほども述べたようにFdd2に属しており、結晶中の隣接分子間の配置を模式的に示したのが図8-2である。この図から中心のp-NPNN分子のまわりに最近接p-NPNN分子が12個あることがわかる。これらの分子はその相互作用の種類によって3つに分類することができる。それらは図のなかで白丸、斜線の丸、黒丸で示してある。この図に示した中心のp-NPNN分子と同じ色に塗分けられた分子間の有効交換相互作用はすべて同じ値を示すことになる。そこでそれらのひとつひとつを J_{1n} ($n=2\sim 4$)と定義することができる。ここで格子定数(a,b,c)を用いて格子点1とn($n=2\sim 4$)の間の距離 r_{1n} を計算してみる。それらの計算式は

表8-1. p-NPNN分子の結晶データ

	α 相	β 相	γ 相	β_h 相
	monoclinic(P2 ₁ /c)	orthorhombic(Fdd2)	triclinic(P $\bar{1}$)	monoclinic(P2 ₁ /c)
a(Å)	7.307	10.971	9.193	8.963
b(Å)	7.596	19.364	12.105	23.804
c(Å)	24.794	12.363	6.471	6.728
α	90°	90°	97.35°	90.0°
β	93.543°	90°	104.44°	104.25°
γ	90°	90°	82.22°	90°

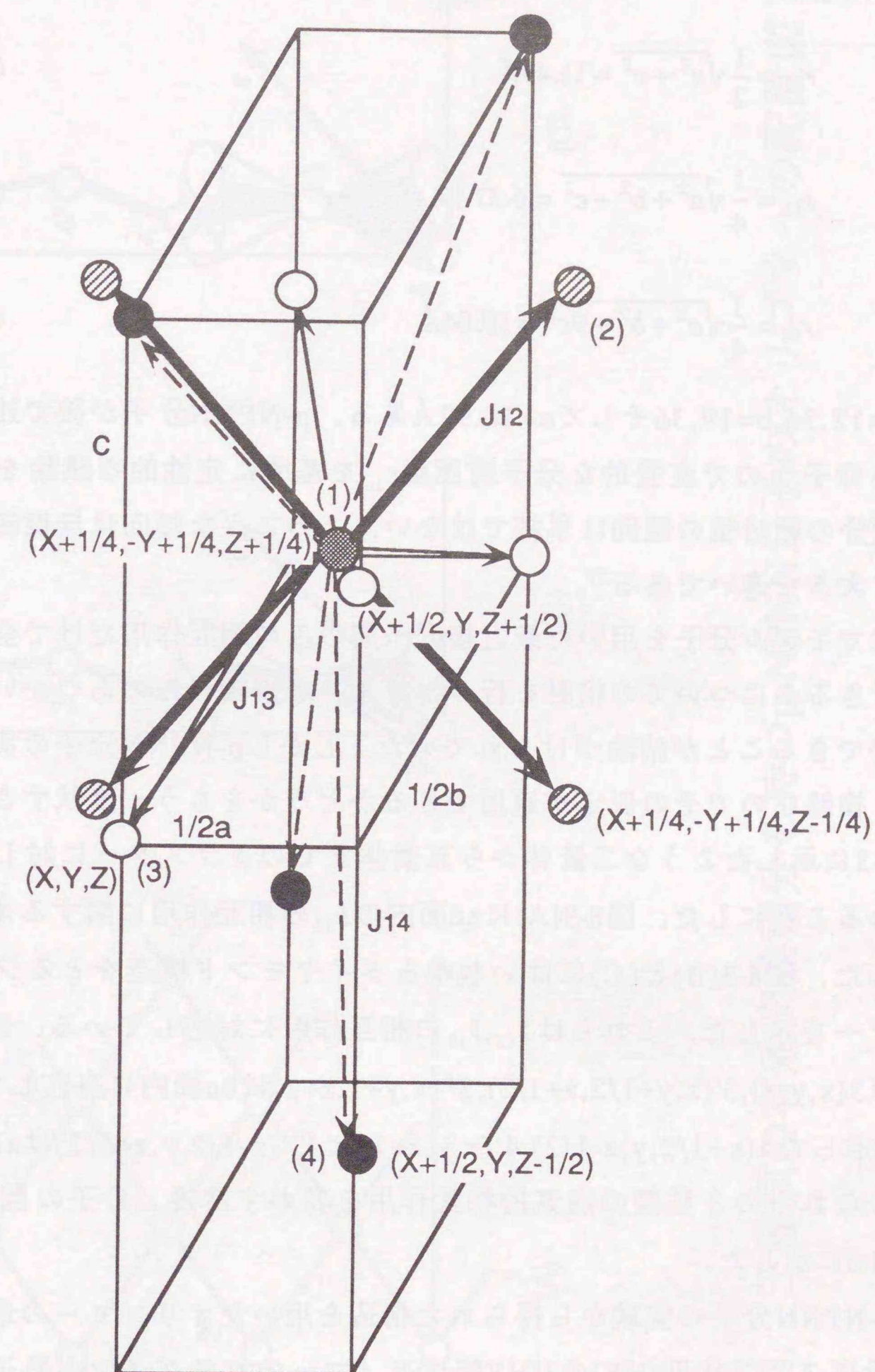


図8-2. β 相p-NPNN分子結晶中の隣接分子

次のようになる。

$$r_{12} = \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + c^2} = 11.49 \text{ \AA} \quad (8-8a)$$

$$r_{13} = \frac{1}{4}\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} = 6.37 \text{ \AA} \quad (8-8b)$$

$$r_{14} = \frac{1}{4}\sqrt{a^2 + b^2 + 9c^2} = 10.04 \text{ \AA} \quad (8-8c)$$

ここで $a=12.36, b=19.36$ として $c=10.97 \text{ \AA}$ がある。p-NPNN分子が後で述べるように比較的長い分子なので直接的な分子間距離 r_{in} を基準に定性的な議論を行えるほど有効交換積分の絶対値の傾向は単純ではない。このような傾向は無機磁性個体の場合と比べて大きな違いである⁷⁾。

前の章でモデル分子を用いた最近接分子間のみの相互作用だけで全体の相互作用が議論できるかについての検討を行った結果、最近接のみのあつかいだけでも十分な議論ができることが結論づけられていた。しかしp-NPNN分子の実際の分子構造はかなり複雑なのでその仮定が適用できるかどうかをもう一度試すことにした。そこで図8-3に示したような二量体から五量体までのクラスターに対して有効交換積分を求めることにした。図8-3(A)にac面内の J_{12} の相互作用に関するオリゴマーの配置を示した。図8-3(B)と(C)にはいわゆるダイヤモンド構造をとるジグザグ構造のオリゴマーを示した。これらは J_{13}, J_{14} の相互作用に対応している。図8-3(B)に示した格子点 $3(x, y, z), 3'(x, y+1/2, z+1/2), 3''(x, y+1, z+1)$ はbc面内に存在しており、図8-3(C)に示した $4(x+1/2, y, z-1/2), 4'(x, y, z+1)$ と $4'''(x-1/2, y, z+5/2)$ はac面内に存在している。これらの3種類の磁氣的相互作用を表わす隣接二分子の配置は図8-4、図8-5、図8-6に示した。

β 相p-NPNN分子の実験から得られた構造を用いたオリゴマーの最低スピン状態(LS)と最高スピン状態(HS)のUHF解はモノマーのフラグメント軌道をSCF計算の初期値として計算が行われた。これらのクラスターのサイズは非常に大きいのでHSとLSの全エネルギーを求めるためにINDO UHF法を用いた⁸⁻¹⁰⁾。

実験から得られたp-NPNN単分子の分子構造は平面ではないので、ニトロフェニル基上のスピン密度の大きさは以前に行った平面分子構造を仮定したp-NPNN分子

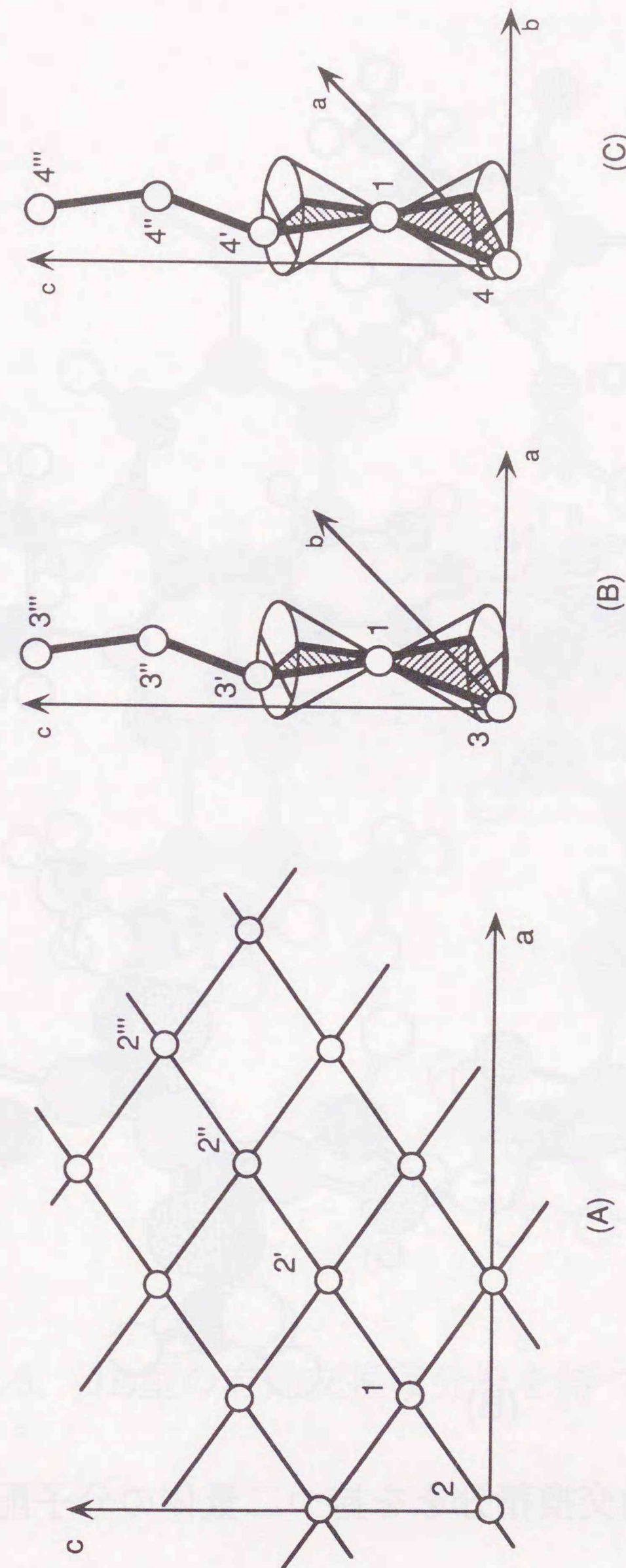


図8-3. 三種類の有効交換積分を持つp-NPNN分子のオリゴマーの配置図

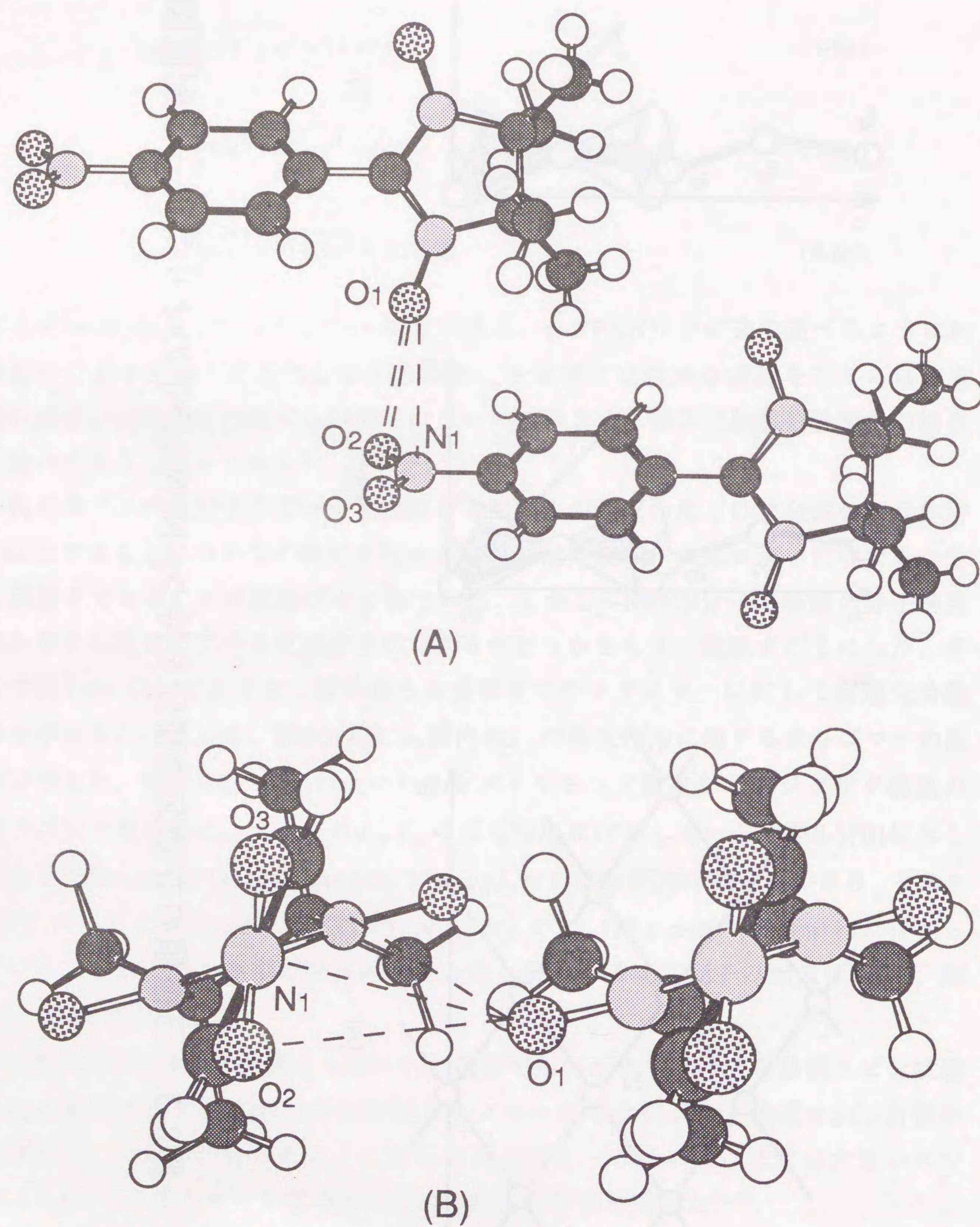


図8-4. J_{12} 型の有効交換積分をを持つ二量体の分子配向図

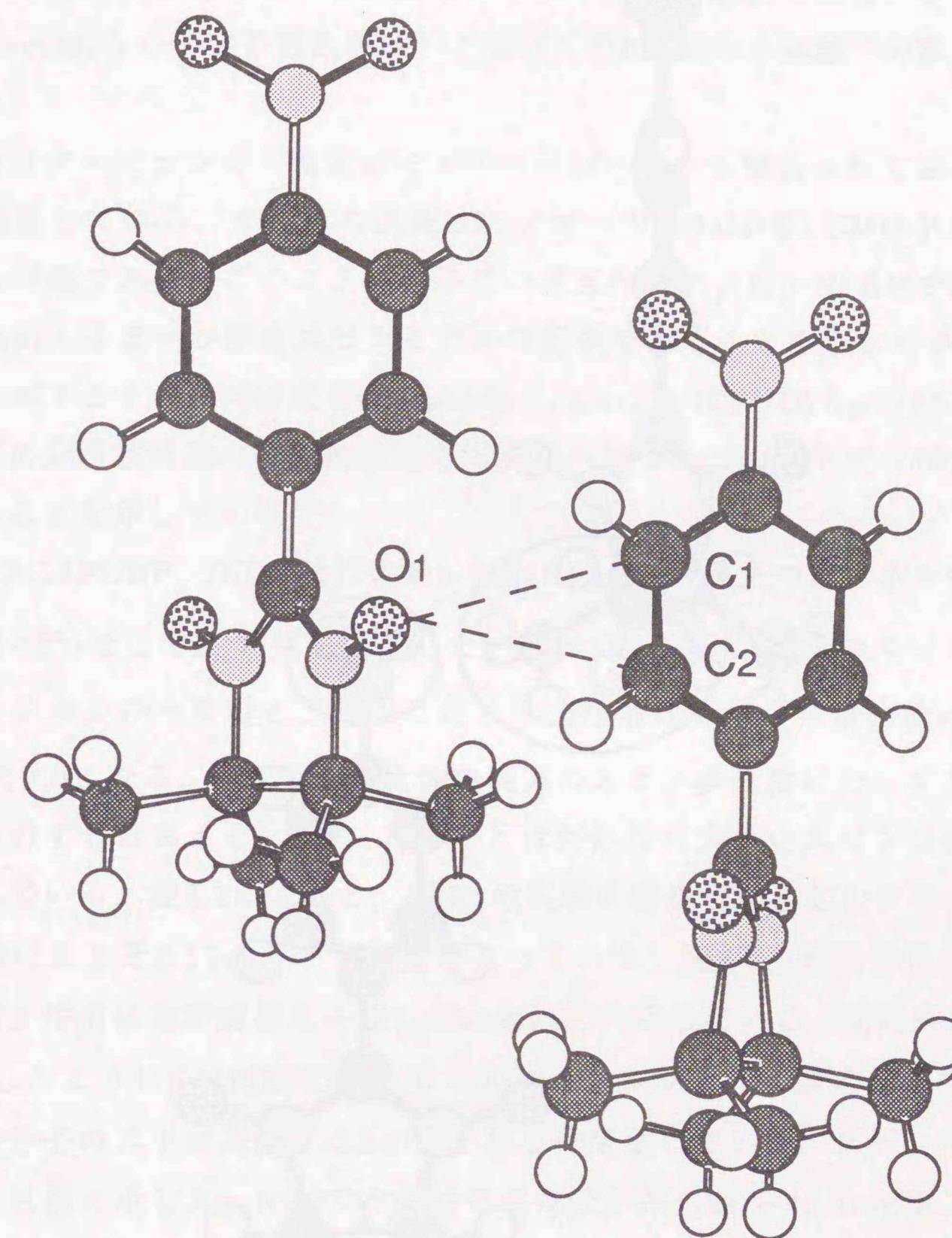


図8-5. J_{13} 型の有効交換積分をを持つ二量体の分子配向図

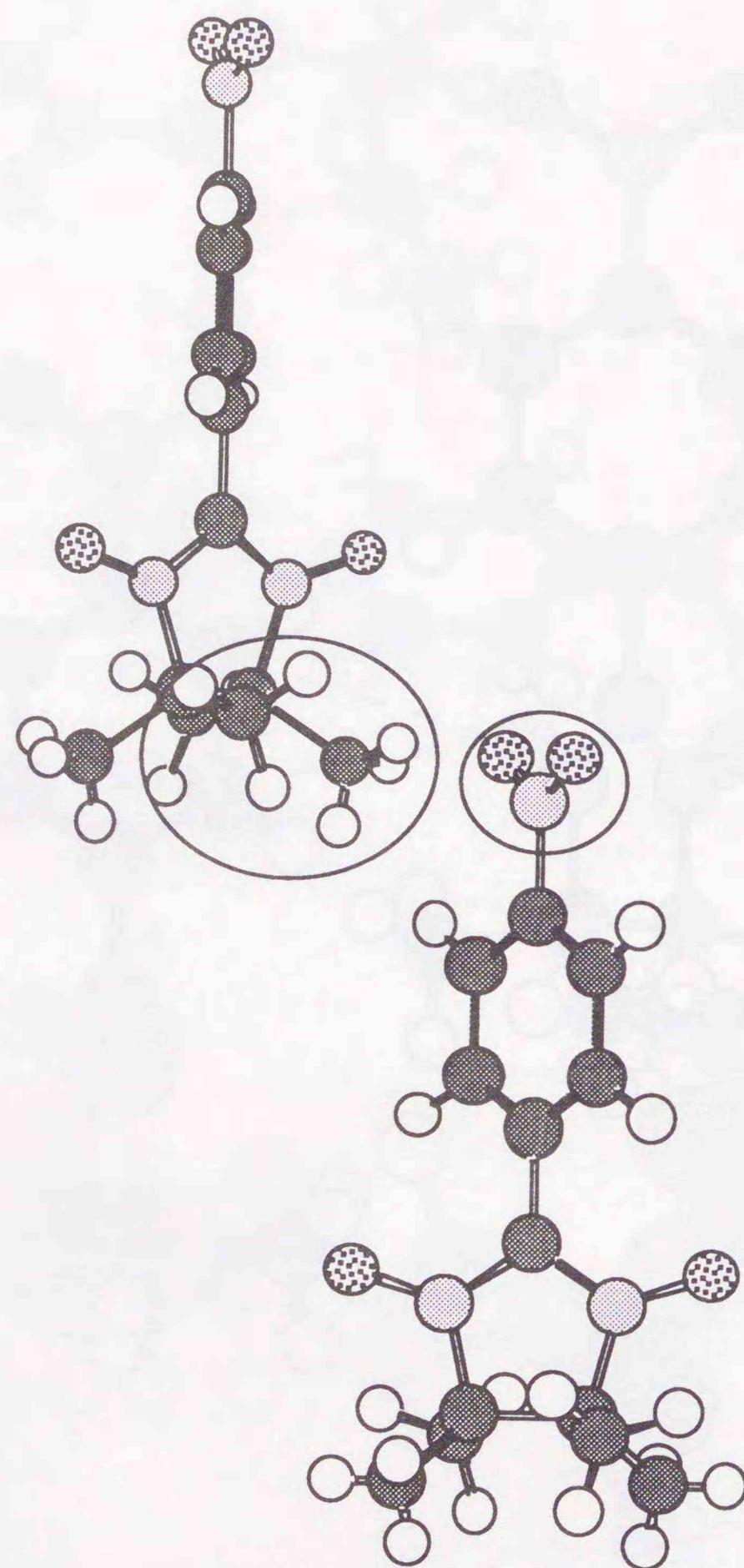


図8-6. J_{14} 型の有効交換積分を持つ二量体の分子配向図

のものに比べて小さいものとなっている。このことはp-NPNN分子の非平面性がニトロニルニトロキシドによるニトロフェニル基のスピン分極を減少させていることを意味する。しかしながら軌道の分裂の様子は平面のものと変わっておらず大きなスピン分極効果を示している。このニトロフェニル基上のスピン交替している様子はSchweizerらの中性子散乱実験¹¹⁾や工位らのENDORの実験¹²⁾の事実と一致している。

クラスターのラジカル軌道はモノマーのSOMOから構成されており、エネルギー的に縮重している。またこの状況はモノマーのHOMOやLUMOから構成される軌道でも同様である。このことは分子間の相互作用が β 相p-NPNNでは小さく、結晶の磁氣的ふるまいが局在スピンモデルで記述できることを示している⁷⁾。事実、山内らと木下とその共同研究者はdiphenyl nitroxide (DPNO)とp-NPNNなどのニトロキシドの分子性結晶の磁氣的挙動の解析にハイゼンベルグモデルが大変うまく適用できることを示している⁴⁻⁶⁾。

表8-2にAPUHF INDO法によるp-NPNNのクラスターの全エネルギー、スピン角運動量 $\langle \hat{S}^2 \rangle$ そして J_{1n} の値を要約した。非ラジカル軌道の組のスピン分極が無い真のジラジカルの一重項と三重項に対するUHF解はスピン角運動量 $\langle \hat{S}^2 \rangle$ がそれぞれ約1.0と2.0になる。p-NPNN二量体の両方のスピン多重度にたいする通常の $\langle \hat{S}^2 \rangle$ の値からのずれはおよそ1.9で、このことは例外的に大きいスピン分極効果の存在を意味している。表8-2によると、図8-4の実験の構造を基にしたクラスターに対する J_{12} の値はおよそ 0.17cm^{-1} という値をとっている。図8-4の結晶構造から、この強磁性的相互作用は実験結果と一致してac面内で作用していると結論づけられる。図8-4に示したようにp-NPNNのニトロニルニトロキシド基の酸素原子(O1)はac面内の最近接分子のニトロ基(N1-O2-O3)と相互作用をしている。スピン密度の分布からみて、以前に示したp-NPNNの平面モデル分子系のface-to-face型二量体がO1-N1の間の相互作用を介した反強磁性的分子間相互作用を示し、さらに分子の非平面性の導入がJ値の符号を負から正に反転を促したのと同様にいわゆるO1-N1間のマッコネル型のスピン密度積が小さな反強磁性的相互作用を示している。図8-5に示したように、ニトロニルニトロキシド基とニトロ基の間の非直交な構造が強磁性的な分子間相互作用に支配的で重要である。

SOMO-SOMO電子の間の一次の交換積分(PE)¹⁶⁾に関して遷移金属錯体の場合に

表8-2. β 相のp-NPNN分子クラスターの全エネルギー[a.u.]と有効交換積分(J_{1n}) [cm^{-1}]

Type	Cluster	Spin state	Energy	$\langle S^2 \rangle$	J_{ab}
J_{12}	Dimer (1,2)	Singlet	-409.693525903	2.97276	0.167
		Triplet	-409.693526664	3.97276	
	Trimer (1,2,2')	Doublet	-614.540468996	4.70872	0.168
		Quartet	-614.540470524	6.70873	
	Tetramer (1,2,2',2'')	Singlet	-819.387442087	5.94443	0.168
		Quintet	-819.387444383	9.94445	
J_{13}	Pentamer (1,2,2',2'',2''')	Doublet	-1024.234431501	7.68001	0.168
		Sextet	-1024.234434566	13.68003	
	Dimer (1,3)	Singlet	-409.694650254	2.97180	0.078
		Triplet	-409.694650608	3.97180	
	Trimer (1,3,3')	Doublet	-614.542506176	4.70791	0.073
		Quartet	-614.542506837	6.70790	
J_{14}	Tetramer (1,3,3',3'')	Singlet	-819.390302694	5.94443	0.071
		Quintet	-819.390303664	9.94441	
	Pentamer (1,3,3',3'',3''')	Doublet	-1024.238085557	7.68103	0.070
		Sextet	-1024.238086835	13.68101	
	Dimer (1,4)	Singlet	-409.693971664	2.96941	-0.014
		Triplet	-409.693971600	3.96941	
J_{14}	Trimer (1,4,4')	Doublet	-614.541630243	4.70011	-0.014
		Quartet	-614.541630115	6.70011	
	Tetramer (1,4,4',4'')	Singlet	-819.389369838	5.93023	-0.014
		Quintet	-819.389369646	9.93023	
	Pentamer (1,4,4',4'',4''')	Doublet	-1024.237144016	7.66010	-0.014
		Sextet	-1024.237143760	13.66010	

非直交軌道の相互作用の重要性が強調される。しかしながらp-NPNNのac平面内の強磁性的相互作用はp-NPNN分子のSOMOともう一方のSOMOではなくともう一方のp-NPNN分子のSP効果で誘起された π 電子との間の二次の分子間交換積分(PE)から生じているということが注目すべきことである¹³⁻¹⁵⁾。

図8-5に示したクラスターの有効交換積分 J_{13} は約 0.08cm^{-1} の強磁性的相互作用を示す。スピン密度分布はO1-C1とO1-C2原子間のSDP項がそれぞれ図8-5に示した正と負の値をそれぞれ示す。SP機構を介してのベンゼン環とニトロニトロキシド基の間の強磁性的分子間相互作用は他のPNNO分子種でも期待できる。図8-6に示した J_{14} の値は -0.014cm^{-1} という非常に小さい反強磁性的なものであった。これは図8-5に示したメチル基とニトロ基の間の弱いファンデルワールス相互作用が原因であると考えられる。このように面間の相互作用の符号が反対になるが反強磁性的な相互作用のほうが強磁性的な相互作用に比べて圧倒的に小さいので二つの相互に相殺したあとの全相互作用はこの積層様式では強磁性的なものが残る。したがってこの系において三次元的な強磁性秩序がうまれることになる。

$J_{13}+J_{14}$ の大きさは β 相のp-NPNNの場合のac平面の J_{12} の三分の一である。また検討した分子対以外のJ値は計算上は無視できる。このことは擬三次元的なハイゼンベルグモデルが妥当であるということを示している。それゆえワイスの有効分子磁場のA因子は近似的に図8-3の二量体(1-2),(1-3),(1-4)の有効交換積分 J_{12}, J_{13}, J_{14} の最近接p-NPNNが各々4分子ずつあることを用いて

$$A = 2N^{-1}(g\mu_B)^{-2}(4J_{12} + 4J_{13} + 4J_{14}) \quad (8-9)$$

したがって前節の式(8-8)を用いると強磁性相転移温度 T_c は 0.64K と計算された。このとき β 相の相転移温度は実験では 0.60K となっており良い一致をしている。このことは磁気双極子相互作用ではなく有効交換相互作用が β 相のp-NPNN分子性結晶の強磁性秩序の主導的な役割をはたしていることを示している。

§ 8. 5 まとめ

実験から得られた構造を用いた β 相のp-NPNNクラスターの半経験的分子軌道計算はハイゼンベルグモデルの長距離秩序の発生に重要な三次元的な強磁性的秩序を

示している。スピン分極型のAPUHF INDO法の精度は粗いが、ハイゼンベルグモデルの T_c のオーダーを再現することができた。これはSP相互作用が有機強磁性の発現に重要な役割をはたしていることを示している。表8-2のJ値と第7章の計算結果からみて、有機強磁性が電子吸引基や電子供与基を持ったPNNO分子の結晶に対して0.1~0.5Kの低い温度領域で相転移を起こすことが妥当であることがわかる。またスピン分極規則はさまざまなニトロキシドのクラスターやp-NPNNによってつくられる分子結晶性有機強磁性体の強磁性的相互作用を十分説明できることが判明した。

実験から得られた構造をもとにしたp-NPNN分子のクラスターの有効交換積分は拡張マッコネルモデルを用いて計算した電子吸引基や電子供与基を持つ平面PNNO分子の有効交換積分に比べると小さい。このことはp-NPNNの結晶構造が複雑で、分子自身も平面分子ではないので、分子間の多くの正の交換相互作用の和がその他の負の交換相互作用によってキャンセルされていることを意味する。このようなことから拡張マッコネルモデルですべての相互作用している原子対を考慮する必要がある。ただし前章で行った拡張マッコネルモデル計算は仮想的な積層様式でなおかつ分子は平面であると仮定しているので重なっている原子対だけを考慮していたことをここで繰り返して述べておく。

p-NPNNの有機強磁性体が発見される前に、非経験的および半経験的分子軌道計算は分子結晶性有機強磁性体が積層様式をうまく制御すれば理論的に実現可能であることを示していた。そのため今回の計算は β 相結晶p-NPNNが有機強磁性が発現するための理論的要請を満たした一つの例であることが明らかになった。ニトロキシドのJ値の計算結果から判断して、高い T_c ($T_c > 0.6\text{K}$) を持つ有機強磁性体は、もし構成要素のニトロキシドを三次元的にうまく配向させれば可能であることを示している。また最近、Rasatらによって転移温度が1.0Kを示すニトロキシドの分子結晶性有機強磁性体が発見された。このような理論的予測と実験結果はさまざまなニトロキシドに対する結晶構造制御によって高温の T_c を持った有機強磁性体の合成が約束されていることを示している。

ここで理論計算によって明らかになった β 相p-NPNNの有機強磁性体の理論的解釈をここにまとめることにする。

(1) ac面内の相互作用はp-NPNN分子のニトロキシド基に局在したSOMOとSP効果によってニトロフェニル基上の π 電子のスピン密度の間の二次の交換相互作用が

重要な役割をはたしている。

(2) ニトロキシド上に局在するSOMOと隣接した分子のスピン分極した π 電子の間の強磁性的なスピン密度積型の相互作用が三次元的な強磁性的な相互作用を実現している。

(3) 定量的な議論にはさらに近似を高める必要があるがLangevin-Weissモデルにより定性的な強磁性転移温度の予測が可能である。

§ 9 γ 相p-NPNN分子の有効交換相互作用と 反強磁性相転移温度

§ 9. 1 はじめに

前章で、半経験的分子軌道法を β 相結晶p-NPNNのX線構造解析から得られた構造に対して実行し有効交換積分を求めた¹⁾。その結果、 β 相p-NPNNは二つの積層様式に対するJ値が強磁性的になり、三次元的な強磁性秩序が成立していることがわかった^{2,3)}。またLangevin-Weissの定理を用いて β 相のp-NPNNの磁気転移温度を見積もったところ、計算から得られた T_c は実験結果と定性的に一致した^{4,5)}。

次に γ 相p-NPNNの場合であるが、この物質の反強磁性は木下らの実験ですでに確かめられている^{6,7)}。そこで γ 相のp-NPNNの反強磁性を理論計算で確かめるために、X線構造解析から得られた γ 相p-NPNNの座標を用いて半経験的および非経験的分子軌道法を実行した。非経験的および半経験的分子軌道計算から得られたJ値の符号と絶対値は同じ傾向を示した。またこの計算結果によって γ 相のp-NPNN分子の三次元的な反強磁性相互作用を解釈することができた。また β 相の時と同様に反強磁性転移温度 T_N を見積もったところ、この計算結果は非経験的および半経験的分子軌道法とも、 γ 相の磁気異方性のために実験結果より大きな値を示した³²⁾。

§ 9. 2 反強磁性の相転移に対するLangevin-Weissモデル

有機ラジカル結晶の反強磁性転移温度 T_N の予測を行うには二つの段階がある。まず(1)副格子面上の最近接スピン間の面内と面間の有効交換積分(J_{ab})の計算、そして次に(2)計算によって求めた J_{ab} を使って T_N のLangevin-Weiss-Néelの平均場計算を行う。前章で示したように、スピン分極(SP)効果と軌道の直交性はニトロキシドラジカル間の強磁性的相互作用の発現機構で重要な役割をはたしている^{11,13)}。p-NPNNのSP効果の重要性は中性子散乱¹⁴⁾やENDORの実験¹⁵⁾と符合している。そこで γ 相結晶の有機反強磁性の理論的解明の最初の段階としてスピン非制限型ハートリーフォック計算¹⁶⁾をp-NPNN分子クラスターの最低スピン(LS)状態と最高スピン(HS)状態に対して行った。このとき、 γ 相p-NPNNの分子構造はX線構造解析から得られた結果を基にしている¹⁶⁾。

T_N を予測するために、フリーラジカルの分子性結晶のなかで図9-1に示した二つ

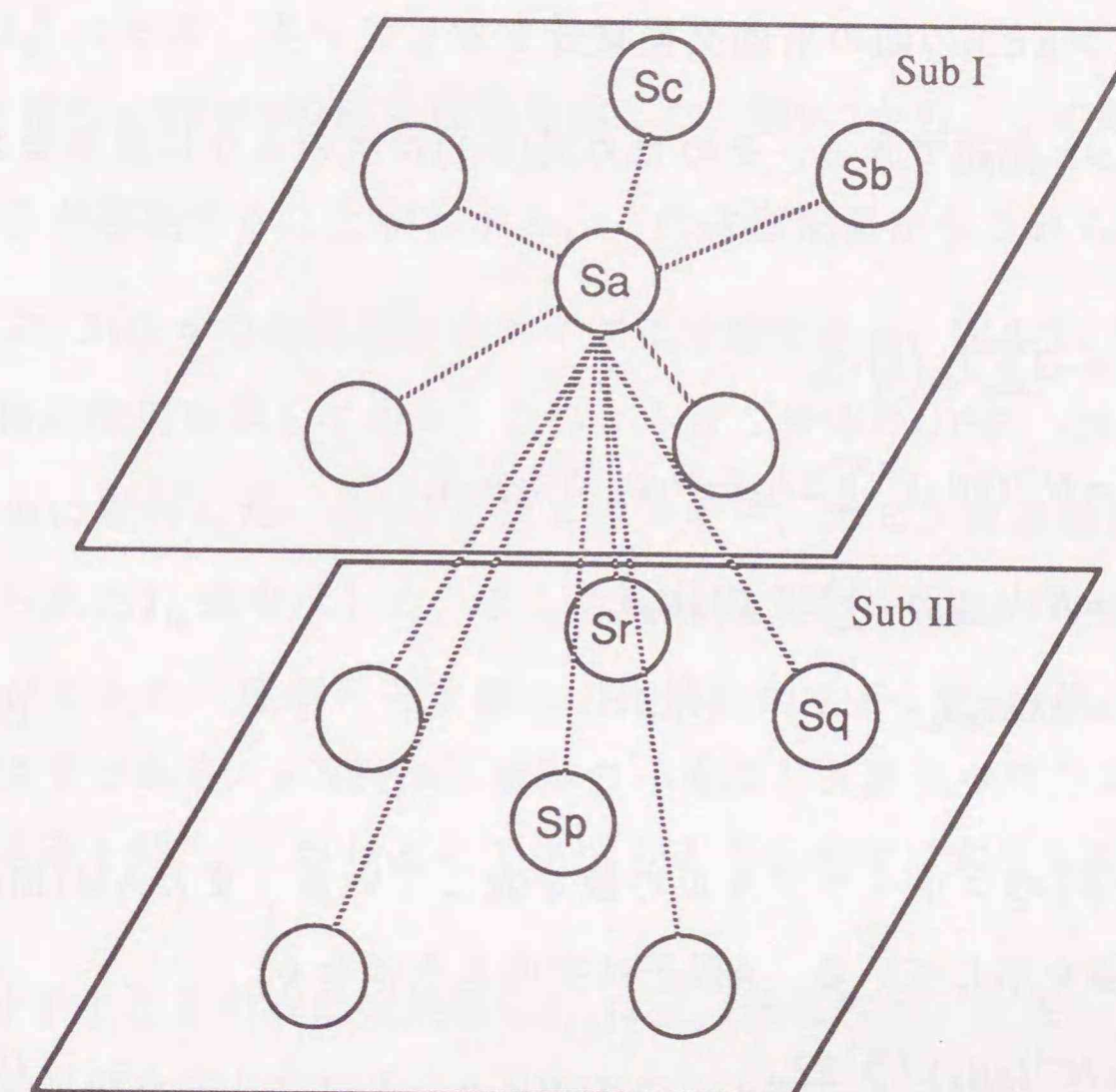


図9-1. 反強磁性的相互作用を持つフリーラジカル相関図

の副格子IとIIに対してLangevin-Weiss-Néelの平均場の定理を用いる。図9-1から、分子a上の局在スピン S_a は副格子I内の隣接フリーラジカル(b,c,...)上のスピン S_b と相互作用している。この有効交換相互作用は次のように表わされる。

$$E_{ex} = -2 \sum_{a < b} J_{ab} \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (9-1)$$

ここで J_{ab} はスピンaとbの間の有効交換積分を示している。スピン $\hat{S}_b$ は平均場近似の元で $\langle \hat{S}_b \rangle = \langle \hat{S} \rangle$ と記述できる。そのため式(9-1)は次のように書きなおすことができる。

$$\begin{aligned} E_{ex} &= -2 \sum_{ab} J_{ab} \langle \hat{S} \rangle \cdot \hat{S}_b \\ &= N^{-1} (g\mu_B)^{-2} \sum_{ab} 2J_{ab} (-Ng\mu_B \langle \hat{S} \rangle) g\mu_B \hat{S}_a \\ &= N^{-1} (g\mu_B)^{-2} \sum_{ab} 2J_{ab} Mg\mu_B \hat{S}_a \\ &= AM\mu_B S_a \end{aligned} \quad (9-2)$$

ここでNは副格子Iのフリーラジカル数を表している。またAM($M = -g\mu_B \langle S \rangle$)はWeissの分子磁場を示している。A因子は次のようになる。

$$A = N^{-1} (g\mu_B)^{-2} \sum_{ab} 2J_{ab} \quad (9-3a)$$

同様に、スピン S_a は副格子IIのスピン S_p とも相互作用する。この時、Weissの分子磁場はB因子を定義して次のようになる。

$$B = N^{-1} (g\mu_B)^{-2} \sum_{ap} 2J_{ap} \quad (9-3b)$$

ここで J_{ap} は面間の有効交換相互作用を表している。このような状況で、分子性結晶の磁化はBrillouin関数¹⁷⁾で定義され、そしていわゆるLangevin-Weiss-Néelの関係によって導かれる臨界温度(T_N)で消失する。

$$\begin{aligned} k_B T_N &= N(g\mu_B)S(S+1)(A+B)/3 \\ &= 2S(S+1) \left(\sum J_{ab} + \left| \sum J_{ap} \right| \right) / 3 \end{aligned} \quad (9-4)$$

ここでSは1/2である。このようにして得られた式(9-4)を用いて γ 相のp-NPNNの有機反強磁性に対する T_N の理論的予測を行った。

§ 9. 3 γ 相p-NPNNに対するMO計算

図9-2に γ 相のp-NPNNの結晶構造を示した。図9-2から、この結晶構造では8つの最近接分子が存在することがわかる。この結晶配置からこれらの分子は図9-2に示した J_{1n} ($n=2\sim5$)の4つの異なったタイプに分類できる。図9-3と図9-4は J_{1n} に対応した分子間相互作用を示してある。このような二量体のUHF INDO計算を J_{1n} 値を決定するために実行した。表9-1に全エネルギー、スピン角運動量 $\langle \hat{S}^2 \rangle$ とAPUHF近似から得られた J_{1n} 値を示した。ラジカル軌道でない軌道の対のスピン分極が無い真のジラジカルの一重項と三重項のUHF解に対する $\langle \hat{S}^2 \rangle$ の値は約1.0と2.0にそれぞれなるはずである。p-NPNN二量体の一重項と三重項の両方に対する $\langle S^2 \rangle$ の値のずれはおよそ1.9で、これはあとで述べるような非常に大きなSP効果を示している。

p-NPNN分子1と2の有効交換積分 J_{12} は正(強磁性的)で表9-1の J_{1n} 値のなかで最も大きな絶対値を示している。p-NPNNのニトロニルニトロキシド基の酸素原子(O1)は図9-3Aに示したbc面内の最近接p-NPNNのC4と相互作用している。図4-6に示したスピン密度の分布から見て、O1-C4対のいわゆるマッコーネル型のスピン密度積項は負になる。そこで結果として全体の有効交換積分は正(強磁性的)になる。従って、スルースペースの相互作用はスピン分極機構を介したSOMOのスピンが平行に並ぶ。この有効交換相互作用は第5章で提案したtypeIVの形式に分類される¹⁸⁾。

β 相の時と同様に、最近接相互作用近似が妥当かどうかを検討するために、図9-5Aに示した γ 相結晶のc軸方向のオリゴマーの有効交換相互作用を検討した。表9-2にそれらの全エネルギー、スピン角運動量 $\langle S^2 \rangle$ とAPUHF近似から得られた J_{12} 値を載せた。 J_{12} 値はクラスターのサイズが大きくなると少し増加するが、その値は

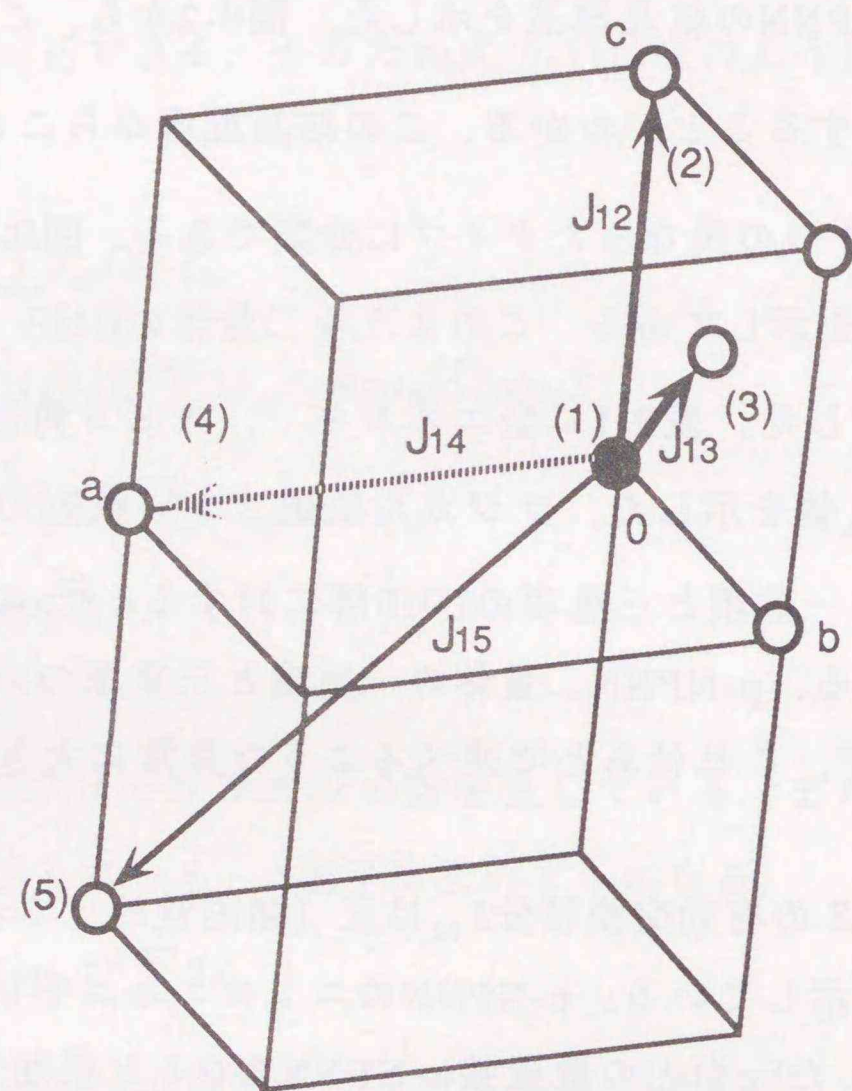


図9-2. γ 相p-NPNN分子結晶中の隣接分子

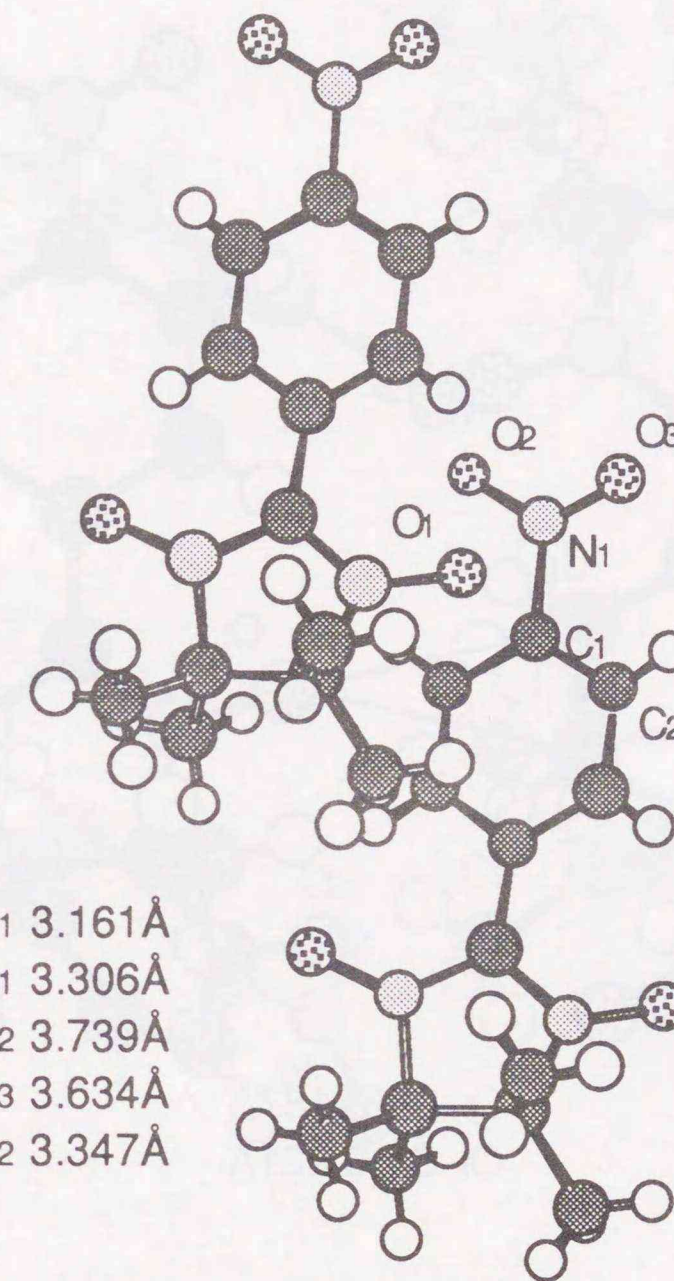


図9-3A. γ 相 p-NPNN 二量体 J_{12} type

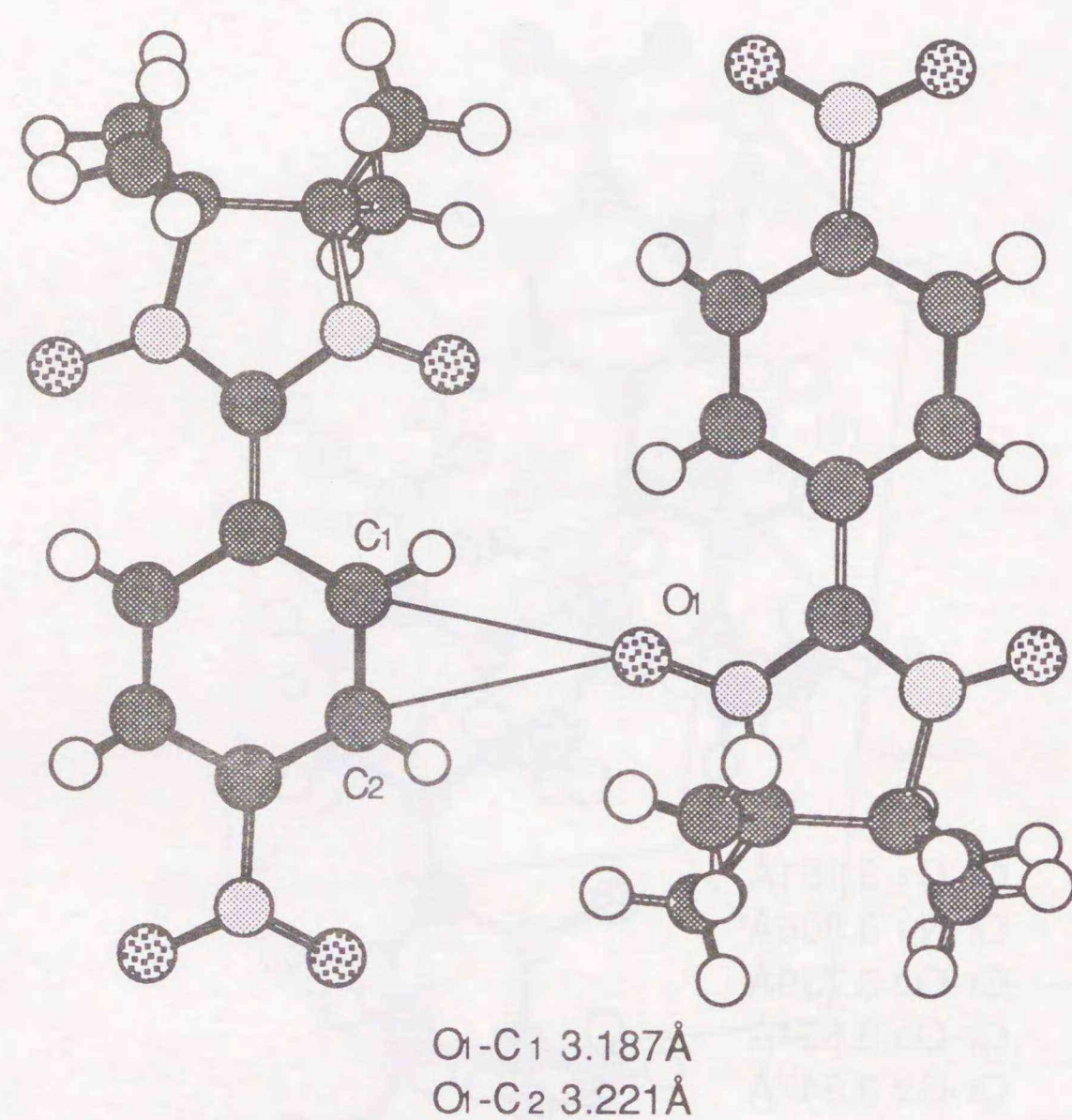


图9-3B. γ 相 p-NPNN 二量体 J₁₃ type

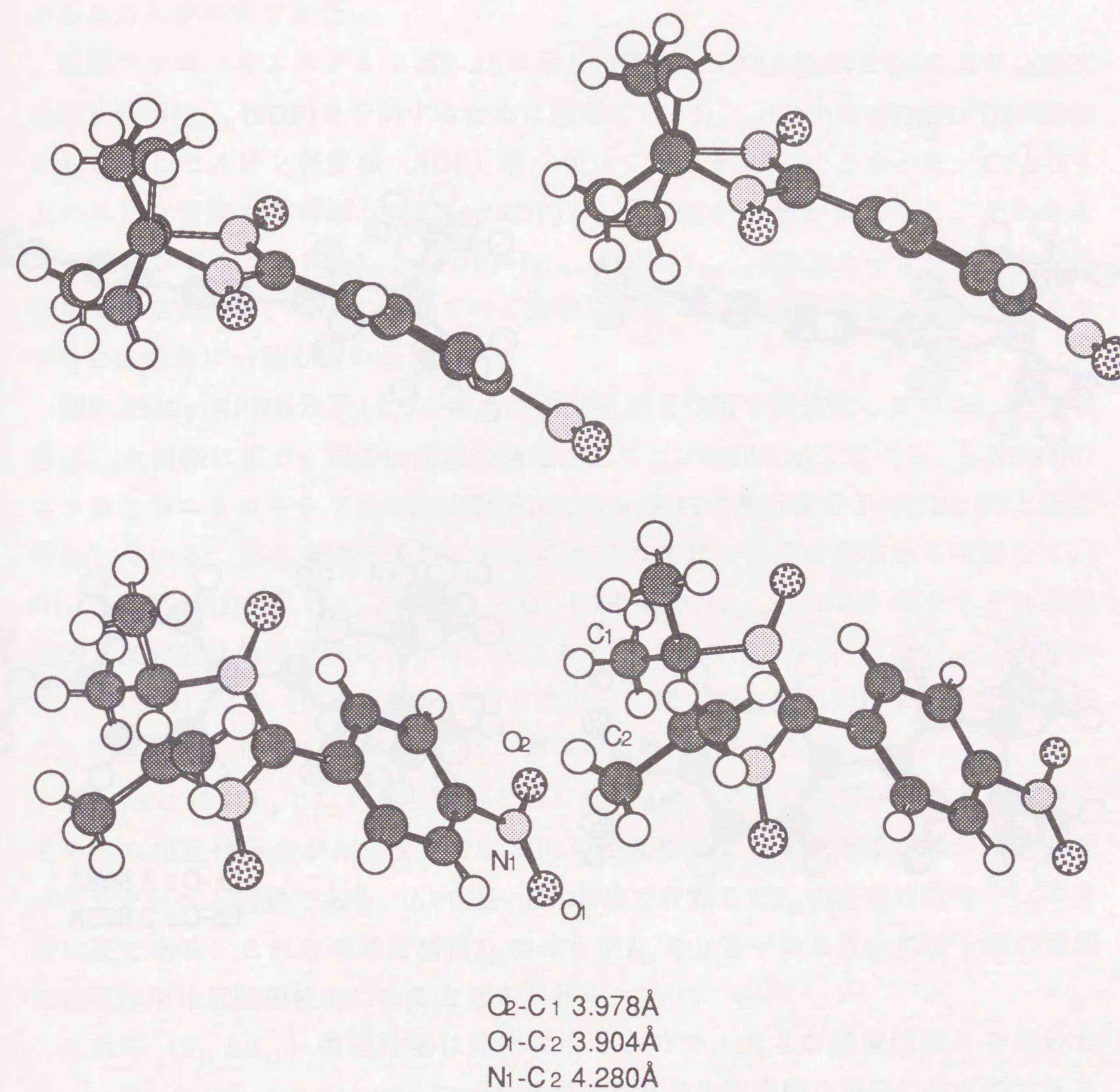


图9-4A. γ 相 p-NPNN 二量体 J₁₄ type

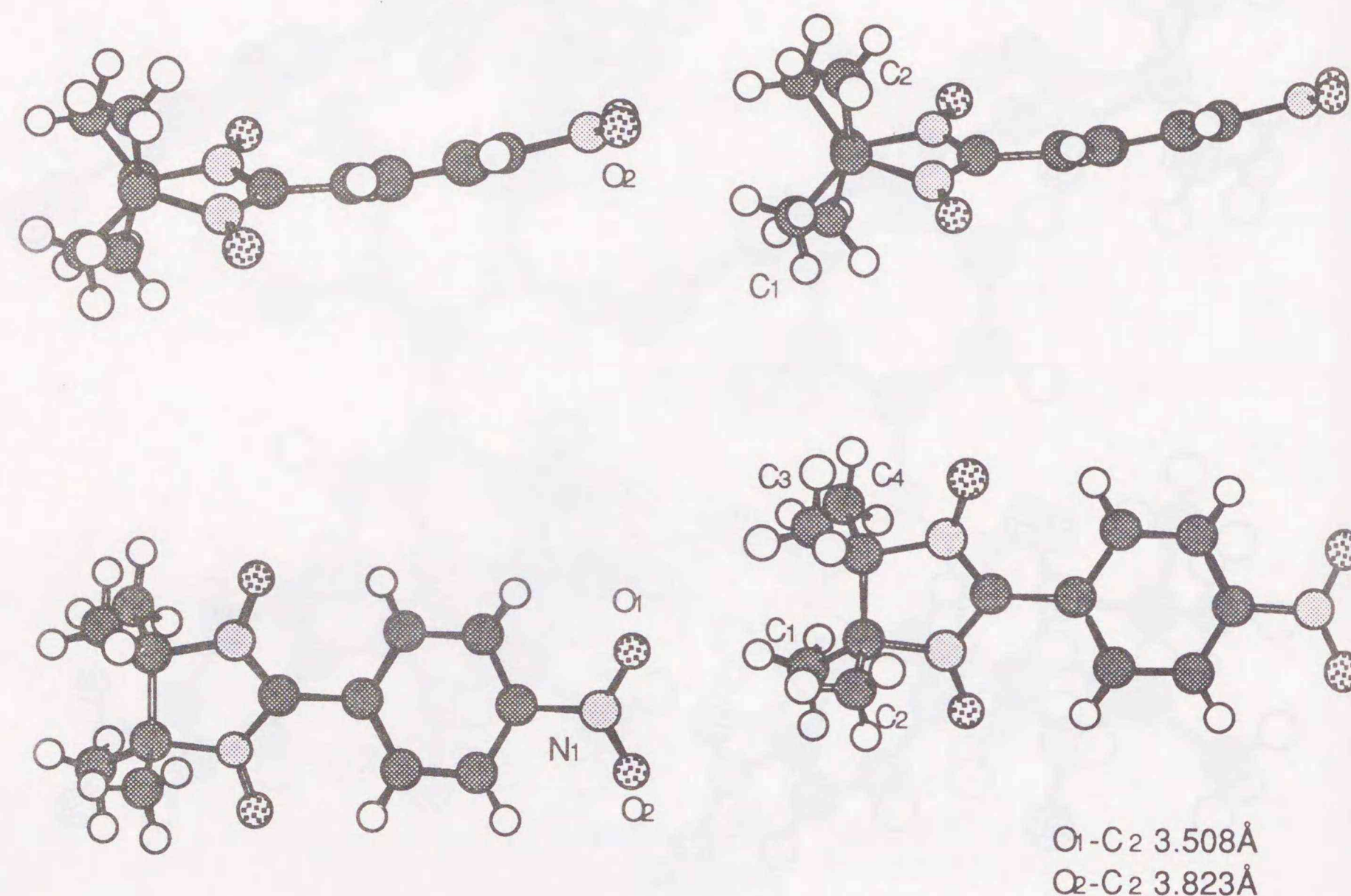


図9-4B. γ 相 p-NPNN 二量体 J_{15} type

$1.55 \sim 1.60 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にある。したがって J 値の絶対値はクラスターのサイズに依存しないことが判明し、最近接近は p-NPNN の分子磁性の定性的解析には十分適応できることが証明できた。

拡張マッコーネルモデルを図9-3Aに示した隣接 p-NPNN の C4 と O1 の間の有効交換相互作用 $J_{\text{C4-O1}}(\text{SDP})$ を予測するために適用した。 $J_{\text{C4-O1}}(\text{SDP})$ 値は INDO UHF 近似をもとにしたスピン密度積 (SDP) 項を使っておよそ 4.0 cm^{-1} となった。 C3 と N1 上のスピン密度から判断して $J_{\text{C3-O1}}(\text{SDP})$ と $J_{\text{N1-O1}}(\text{SDP})$ の値が負になる。それゆえ J_{12} の値はおおまかに $J_{12} = J_{\text{C4-O1}}(\text{SDP}) + J_{\text{C3-O1}}(\text{SDP}) + J_{\text{N1-O1}}(\text{SDP})$ という局所的な相互作用で決定される。今回のすべての二量体に関する MO 計算は拡張マッコーネルモデルと定性的に一致している。

図9-3Bは p-NPNN 分子1と3の間の有効交換相互作用を図式化している。 J_{13} の符号は J_{12} と同様に正で γ 相の bc 面内の強磁性的スピン整列を示している。 p-NPNN のニトロニトロキシド基の酸素原子 (O1) は bc 面内の最近接分子の C2 と C3 と相互作用している。第5章で示したこれらの原子のスピン密度の分布から判断して、O1-C2 の間の SDP 項 ($J_{\text{C2-O1}}(\text{SDP})$) と O1-C3 の間の ($J_{\text{C3-O1}}(\text{SDP})$) はそれぞれ強磁性的、反強磁性的の相互作用となる。全スルースペース相互作用 ($J_{13} = J_{\text{C3-O1}}(\text{SDP}) + J_{\text{C2-O1}}(\text{SDP})$) は正 (強磁性的) で第5章の分子間スピン整列則 IV に一致して、スピン分極機構を介して SOMO のスピンの平行に整列する¹⁸⁾。

図9-4Aと4Bに J_{14} と J_{15} の相互作用を示した。これらの有効交換相互作用の計算はその主な相互作用点があいまいで bc 面内の相互作用よりも最近接距離がかなり長いのでたいへん困難である。APUHF INDO 法で計算した J_{14} の符号は負で、 J_{15} の符号は正である。これらの絶対値は J_{14} のほうが J_{15} より若干おおきいので γ 相の面間の相互作用は反強磁性的になると考えられる。

これら (J_{14} と J_{15}) の絶対値は非常に小さいので、大きな基底関数を用いた size-consistent な post Hartree-Fock 計算がこれらの半定量的な議論には必要である¹⁹⁾。しかし、そのような計算は p-NPNN 分子二量体にたいしては実行不可能である。そのために ab initio UHF STO-3G 計算を γ 相 p-NPNN の結晶内の隣接分子二量体に対して実行した。それらの計算結果は表7-1に示した。 ab initio UHF STO-3G で計算した J_{12} と J_{13} の符号は正で bc 面内で強磁性的なスピン整列を示している INDO 法で得られた結果と一致している。しかしこの手法で得られた J 値の絶対値は INDO

表9-1. UHF計算による γ 相p-NPNN分子二量体の全エネルギー [a.u.]と有効交換積分(J_{in})

Method	Type	Spin state	Energy [a.u.]	$\langle S^2 \rangle$	Jab[cm ⁻¹]
INDO	J ₁₂	Singlet	-409.650233701	3.0002	1.512
		Triplet	-409.650240588	4.0001	
	J ₁₃	Singlet	-409.650658143	2.9936	0.319
		Triplet	-409.650659595	3.9936	
	J ₁₄	Singlet	-409.646611642	3.0239	-0.016
		Triplet	-409.646611571	4.0239	
	J ₁₅	Singlet	-409.649933449	3.0005	0.014
		Triplet	-409.649933514	4.0005	
	J ₁₂	Singlet	-1903.50322099	5.8299	15.806
		Triplet	-1903.50329303	6.8302	
STO-3G	J ₁₃	Singlet	-1903.50487787	5.8225	2.743
		Triplet	-1903.50489037	6.8226	
	J ₁₄	Singlet	-1903.50385125	5.8296	-0.044
		Triplet	-1903.50385105	6.8296	
	J ₁₅	Singlet	-1903.50598366	5.8237	-0.024
		Triplet	-1903.50598355	6.8237	

表9-2. INDO UHF計算による γ 相p-NPNN分子クラスターの全エネルギー[a.u.]とJ₁₂型の有効交換積分のクラスターサイズ依存性

Cluster	Spin state	Energy [a.u.]	$\langle S^2 \rangle$	J ₁₂ [cm ⁻¹]
trimer	Doublet	-614.476855827	4.7417	1.556
	Quartet	-614.476870004	6.7420	
tetramer	Singlet	-819.303519021	5.9829	1.579
	Quintet	-819.303540607	9.9833	
pentamer	Doublet	-1024.130210711	7.7239	1.598
	Quartet	-1024.130239753	13.724	

計算のそれらに比べて約十倍大きくなっている。このことはSTO-3Gレベルで計算されたスピン密度はINDO近似で得られるものよりもかなり大きくなるのでまったく驚くことではない。J₁₄の符号はINDO法でもab initio法でも正（強磁性的）である。一方、J₁₅の符号はab initio法では負となったがINDO近似では正となって相反した結果となった。明らかに、より信頼できる計算がJ₁₅の符号と絶対値の定量的な議論には望まれる。

しかしながらγ相p-NPNNのbc面内の相互作用が強磁性的で面間の相互作用が反強磁性的であることはここで用いた近似レベルとは無関係である。よってγ相の結晶は低温で反強磁性長距離秩序を示すことになる。γ相p-NPNNのNéel温度はAPUHF INDO法を使って計算したJ値を使って推定することができる。

$$k_B T_N = 2S(S+1)(2J_{12} + 2J_{13} + 2|J_{14} + J_{15}|) / 3 \quad (9-5)$$

この式によって計算したT_Nは実験結果の0.65Kと比べて4倍大きい2.61Kである。この結果はγ相の結晶が低次元反強磁性体であるので驚くことではない。それゆえ平均場近似であるLangevin-Weiss-Néelモデルは実験結果より大きな結果を与える^{7,20-22}。APUHF STO-3G近似でのNéel温度は26.3Kとなった。これはINDO近似から得られる値に比べて10倍も大きい。

第三章などの計算結果などでも示したように、J値の絶対値は計算手法のレベルと使った基底関数のレベルに敏感である^{12,19,23}。たとえばAPUHF STO-3G計算はダイナミカルコリレーションを含んでいないのでJ値の絶対値を過剰に見積もってしまう。T_Nのより厳密な扱い²⁴⁻²⁶は必要であるが、これに関しては今後の問題としておく。

§ 9. 4 γ相p-NPNNに対するスピン分極効果に対する自然軌道解析

β相やγ相のp-NPNNに対する計算でスピン分極(SP)効果が強磁性的相互作用に関して重要な役割をするということを示した。ここで用いたUHF近似ではSP効果が結合性と反結合性UHF自然軌道(UNO)(φ, φ*)の間の混合によって得られるスピン分極MO(ψ⁺(i)とψ⁻(i))で表現される。

$$\psi^\pm(i) = \cos \omega \times \phi(\text{UNO}i) \pm \sin \omega \times \phi^*(\text{UNO}i) \quad (9-7)$$

次に、分裂した軌道の重なりTi=<y(i)|y-(i)>によってUNOの占有数が得られる。

$$n(\phi(\text{UNO}i)) = 1 + T_i, n(\phi^*(\text{UNO}i)) = 1 - T_i \quad (9-8)$$

全スピン角運動量<Ŝ²>はUHF近似のもとでT_iを用いて

$$\langle \hat{S}^2 \rangle = S(S+1) + \sum \Delta \langle \hat{S}^2(i) \rangle \quad (9-9a)$$

ここで軌道の組iのスピン分極によるずれは

$$\Delta \langle \hat{S}^2(i) \rangle = (1 - T_i^2) \quad (9-9b)$$

によって与えられる。

INDO UHF法による式(9-9b)の二次の項は1.9である。

SP効果を明らかにするために、自然軌道解析²⁷⁻³¹をγ相p-NPNNのモノマーと図9-3Bの二量体のUHF STO-3G波動関数に対して行った。表9-3にUNOの占有数と全スピン角運動量のずれ、分裂した軌道の対から生じる<ΔS²(i)>を示した。

表7-3から次のようなことがわかる。

(1) UNOの占有数はp-NPNNが一つのSOMOと少なくとも四つのスピン分極した軌道の組を持つことを示している。全スピン角運動量のずれ<ΔS²(i)>の和はモノマーでさえUHF STO-3G計算では約2.27である。

(2) 軌道番号74のSOMOは基本的にニトロニルニトロキシド基に局在している。軌道番号72と73のUNOはニトロ基とニトロニルニトロキシド基の間の共鳴で出来ている。そして75と76のUNOはそれに対応する反結合性のUNOである。これらの混合はこれらの置換基の上に分布するスピン分極MOを与える。

(3) 軌道番号70と71のUNOは主にベンゼン環に局在したπ軌道で、77と78のUNOはそれに対応したπ*軌道である。これらのUNOの混合はベンゼン環上に誘起されたスピン密度に対応するスピン分極π軌道である。

(4) 二量体の反結合性UNOの占有数の絶対値から考えて、p-NPNN分子のスピン分極強磁性的分子間相互作用(J₁₃)のdynamicなSP機構は二量体構造でさらに促進される。

これらの結論はdynamicなスピン分極(DSP)効果がp-NPNN分子のクラスター

表9-3. ab initio UHF (STO-3G) による γ 相p-NPNN分子単量体と二量体の
自然軌道解析による占有数の分布

monomer		dimer ¹⁾	
Orbital number	Occu. number ($\langle \Delta S^2(i) \rangle$)	Orbital number	Occu. number ($\langle \Delta S^2(i) \rangle$)
70	1.84604	139	1.84603
71	1.78676	140	1.84544
72	1.49031	141	1.78668
73	1.39898	142	1.78638
74	1.00000	143	1.49206
75	0.60102 (0.841)	144	1.48966
76	0.50969 (0.760)	145	1.40089
77	0.21324 (0.381)	146	1.39829
78	0.15392 (0.284)	147	1.00000
		148	1.00000
		149	0.60171 (0.841)
		150	0.59911 (0.839)
		151	0.51034 (0.760)
		152	0.50794 (0.758)
		153	0.21362 (0.382)
		154	0.21332 (0.381)
		155	0.15456 (0.285)
		156	0.15397 (0.284)

1) The J_{13} type interaction.

ではたいへん重要であるということを示している。表9-3の占有数から見て、モノマーのSP効果のより改善された取扱のためには少なくとも9電子9軌道のactive spaceが必要である。

同様に、二量体に対してはUNO CASSCF計算のために18電子18軌道のactive spaceが選ばれるべきである。それゆえ45電子45軌道のCAS空間が表9-2で示した五量体の検討には必要になる。われわれの使用している計算機の性能からみて、そのような大きなCASSCFやUNO CAS-CI計算は到底不可能である。それゆえ現時点ではCASSCF計算によるUHF計算の改善は困難である。

§ 9. 5 まとめ

第3章でスピン制限型とスピン非制限型post Hartree-Fock計算をface-to-face型の単純なニトロキシド(H_2NO)について実行した。これらの手法で計算した有効交換積分(J_{ab})はまったく類似していて、近似的にスピン射影したUMPとUHF QCISD(T)のようなUHF法を基にした手法の信頼性を確認した。また第五章で H_2NO の二量体を用いてINDO UHF法とab initio法の比較も行った。この比較の結果、INDO近似は二量体のJ値を正しく再現していることが示された。このような理論的考察の準備を経て行った本章の γ 相p-NPNNクラスターのINDO計算とab initio UHF STO-3G計算は実験結果と比べても整合性のある結論を得た。

今回のニトロキシドに関する理論計算の結果ではこのような凝縮系の強磁性的スピン整列にdynamicなスピン分極効果が重要な役割をはたしていることがわかった。例えば、 β 相p-NPNNの強磁性的分子間相互作用 J_{13} と γ 相p-NPNNの J_{12} はDSP機構で定性的に理解できる。同様に γ 相p-NPNNの J_{13} の符号もDSP機構で説明がつく。これらの定性的な解釈は、より信頼できるpost HF計算を行っても変化しないと考えられる。

一方、信頼できるpost Hartree-Fock計算は図9-2に示した J_{15} のような大変弱い分子間交換積分の定量的な議論には必要不可欠である。またsize-inconsistentによる誤差はクラスターの低スピンおよび高スピン状態の全エネルギーから取り除かねばならない。この点で分子磁性の理論的解明が開殻系の大変正確でsize-consistentな

計算手法の開発という量子化学の最近の話題に密接に関連している。

まとめとして、 γ 相p-NPNN分子の有機物の反強磁性に対する理論的解釈が次のように示された。

(1) ニトロニルキトロキシド基に局在したSOMOと隣接分子のパラニトロフェニル基のスピンの分極した π 電子の間の強磁性相互bc面内で機能している。このことはわれわれのスピンの整列則IVと符合している。

(2) 強磁性的なbc面の間の有効交換積分は反強磁性的で γ 相p-NPNNの反強磁性と一致している。しかしながら大変弱い J_{15} 型の相互作用の符合はINDO UHF法とab initio UHF法で異なっている。この項はさらに正確なab initio post HF計算を用いて検討する必要がある。

(3) 計算によって求めたJ値を使った平均場近似のLangevin-Weiss-Néelモデル定量的な目的には改良が必要であるが定性的な反強磁性転移温度の推定が可能である。

(4) p-NPNN分子とその二量体のSTO-3G波動関数のUHF NO 解析はdynamicスピンの分極(DSP)効果がこれらの系の強磁性的分子間相互作用に対して大変重要な役割をはたしていることを示している。

(5) UHF NO解析はp-NPNN分子の二量体のUNO-CASSCFとUNO-CASCI計算に18電子18軌道が必要であることを示している。

§ 10 m-MPYNNカチオンの有効交換相互作用

§ 10. 1 はじめに

阿波賀らによって非高分子による有機強磁性体の合成が精力的に行われている。第8, 9章で述べたp-NPNNに続いてさらに大きな強磁性的分子間有効交換積分を得るためにm-MPYNNカチオン分子が考案された¹⁾。この分子は実験結果によると分子性結晶中で二量体を構成しており、その二量体内の磁氣的相互作用は約 8.5cm^{-1} と、いままでの有機強磁性体のなかでもっとも大きなものの一つとなっている。この二量体のJ値を理論計算で検討するためにINDO UHF計算を実行した。その結果は実験値の約80%にあたる 6.51cm^{-1} というJ値を得ることができた。さらにこの分子に対してさまざまな置換基効果などの詳細な検討も行った。これらの結果についても本章で述べることにする。

§ 10. 2 m-MPYNNの構造

合成された分子性結晶は $\text{m-MPYNN} \cdot (\text{BF}_4)_{0.72} \cdot \text{I}_{0.28} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.17}$ というもので $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ という空間群に属し $Z=12$, $a=15.938(1)$, $c=23.615(1)\text{\AA}$ という結晶データが得られている。結晶中に含まれているカウンターアニオンによりm-MPYNN分子はカチオンになっている。この結晶中ではm-MPYNN分子は二量体を構成しており、同一平面内の分子は三角格子を形成している。また面間はかなり離れており全体としては二次元的な構造を持っている。

§ 10. 3 m-MPYNNに対する理論計算

まず図10-1に示した配置を持つ二量体について説明することにする。この分子間の距離はO-Cの間が $2.995\text{\AA}$, O-Nの間が $3.188\text{\AA}$ とp-NPNN分子の最近接分子間距離に比べてかなり分子同士が近づいていることがわかる。そこでわれわれはまず実験から得られた構造をもとに図10-2に示した(1),(2),(3),(4)について検討した。

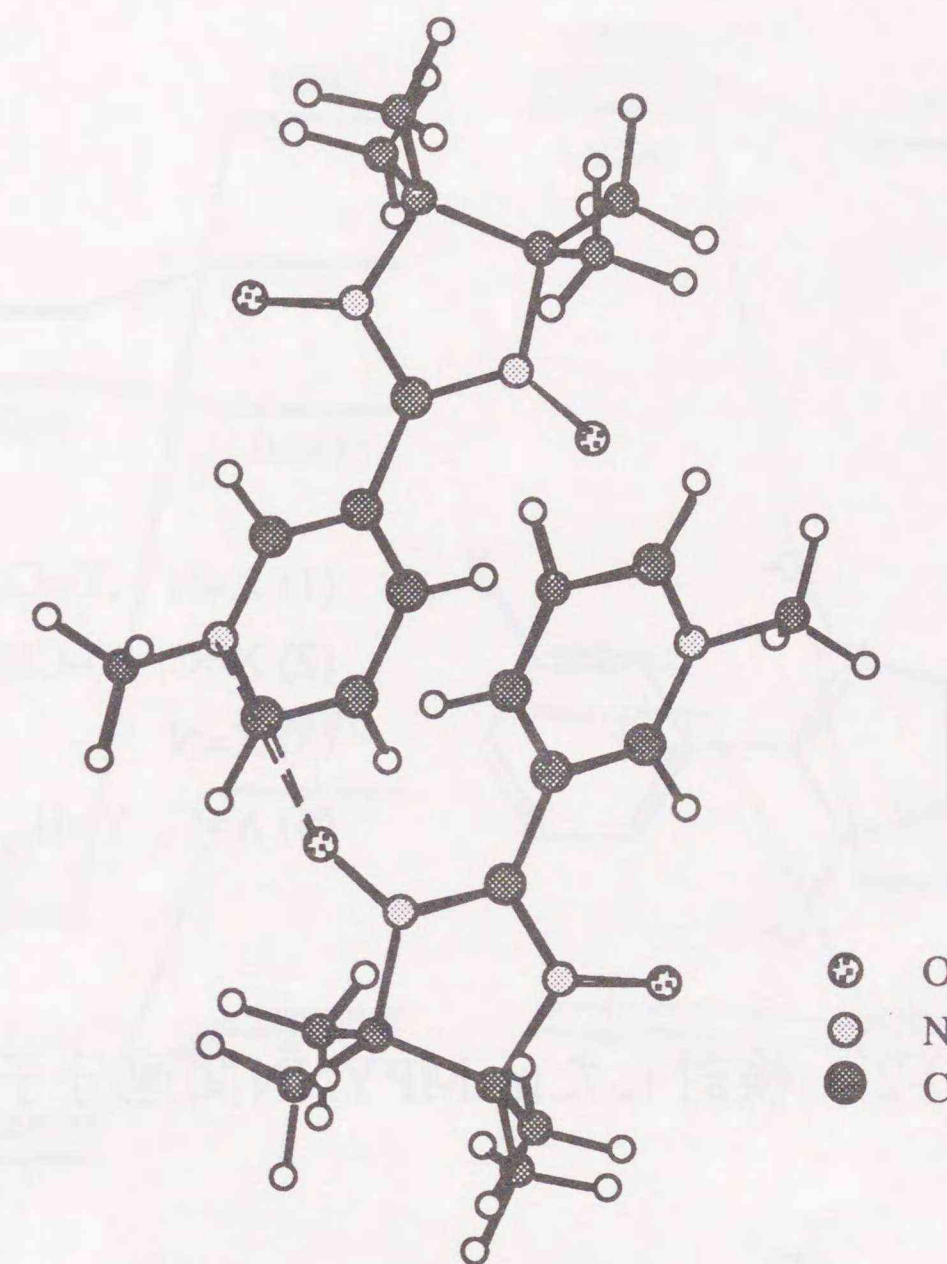
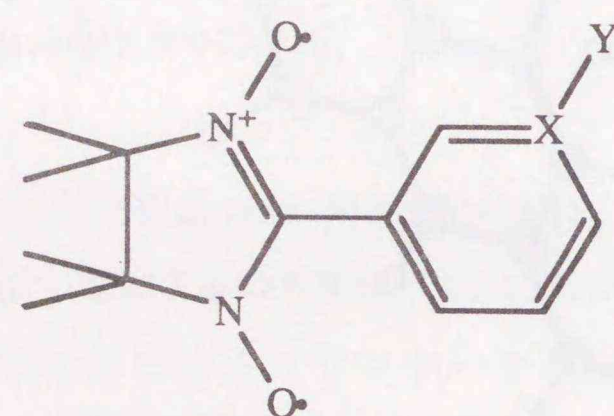


図10-1. m-MPYNN二量体の分子配向図



- (1) $X=N^+$, $Y=CH_3$
- (2) $X=C$, $Y=CH_3$
- (3) $X=N$
- (4) $X=C$, $Y=H$

図10-2. 検討したm-MPYNN関連分子

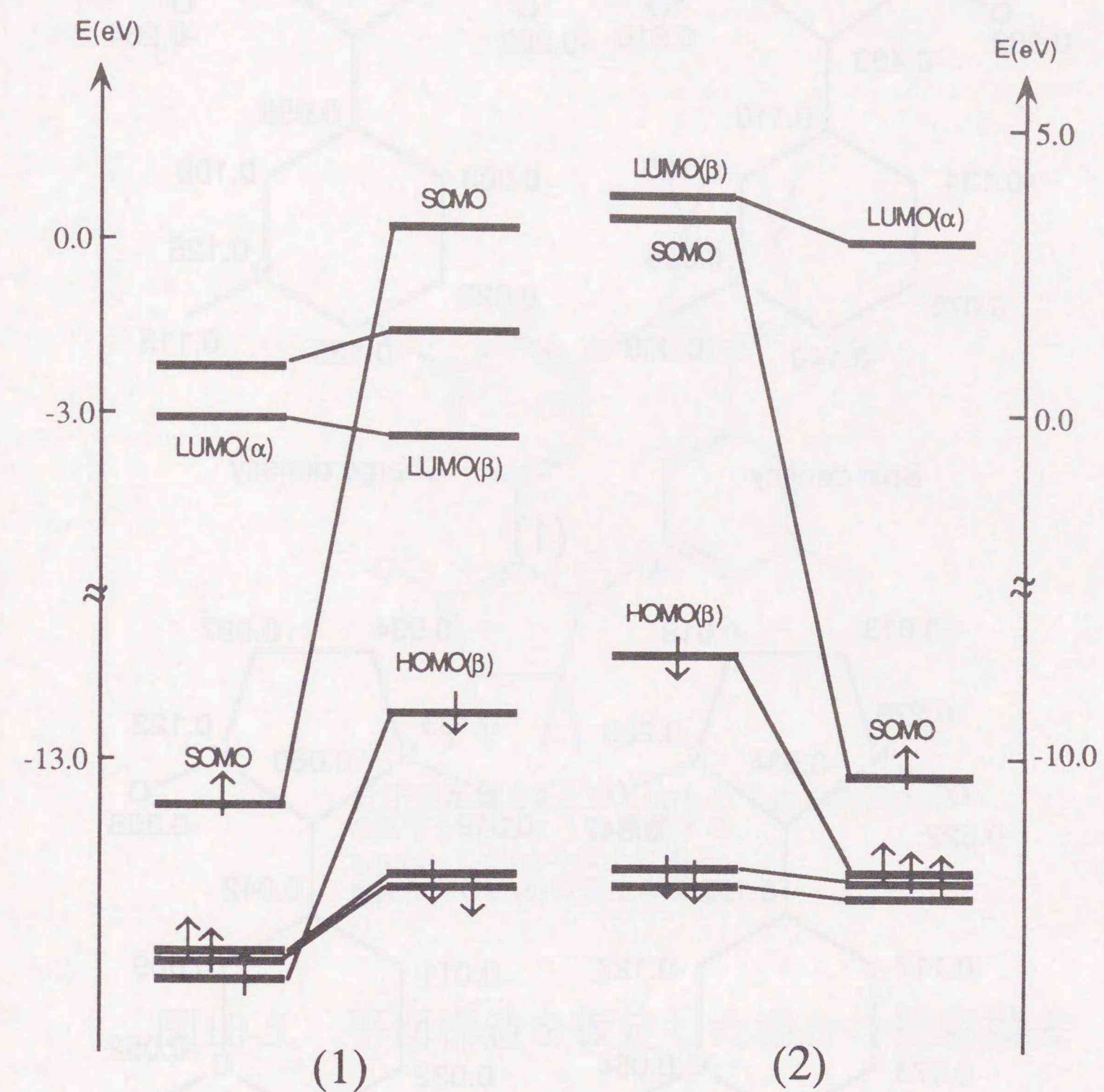
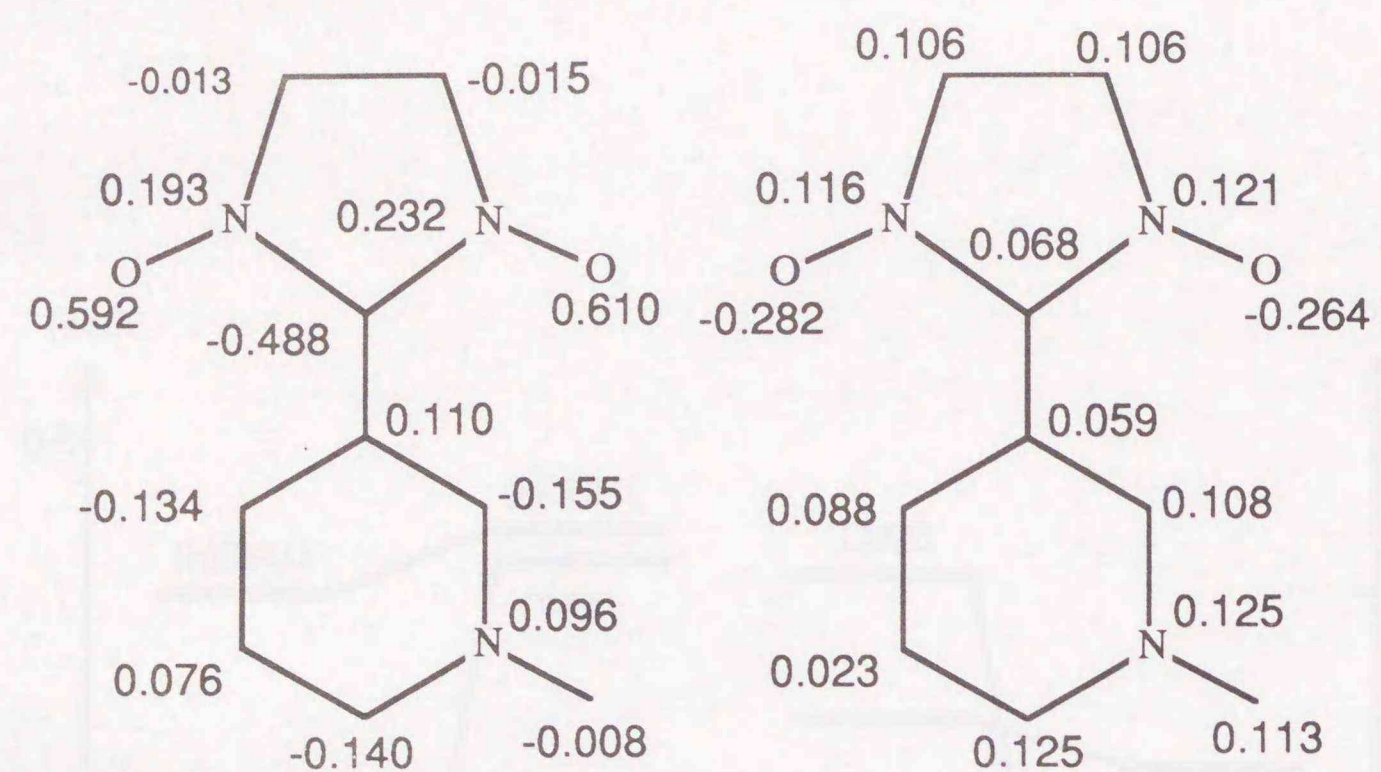


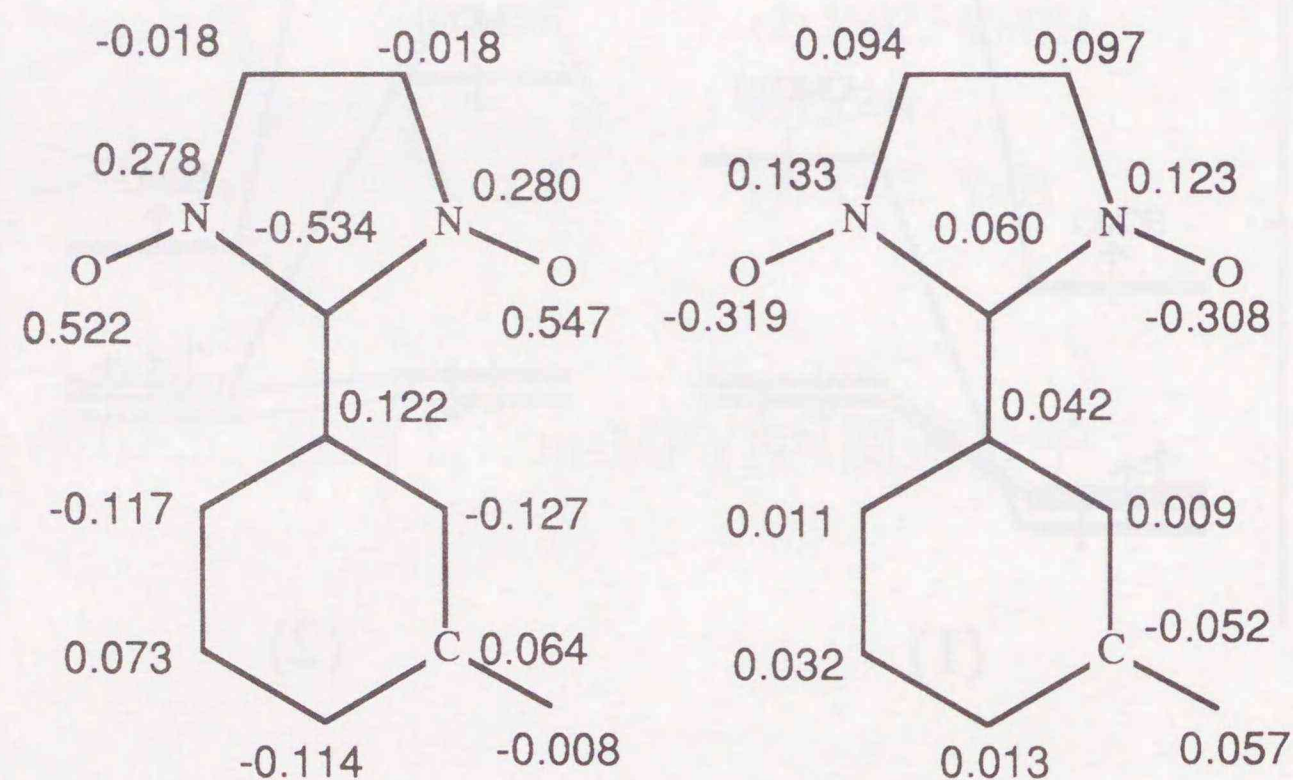
図10-3. m-MPYNN関連分子 (1) と (2) のMOレベル



Spin density

Charge density

(1)

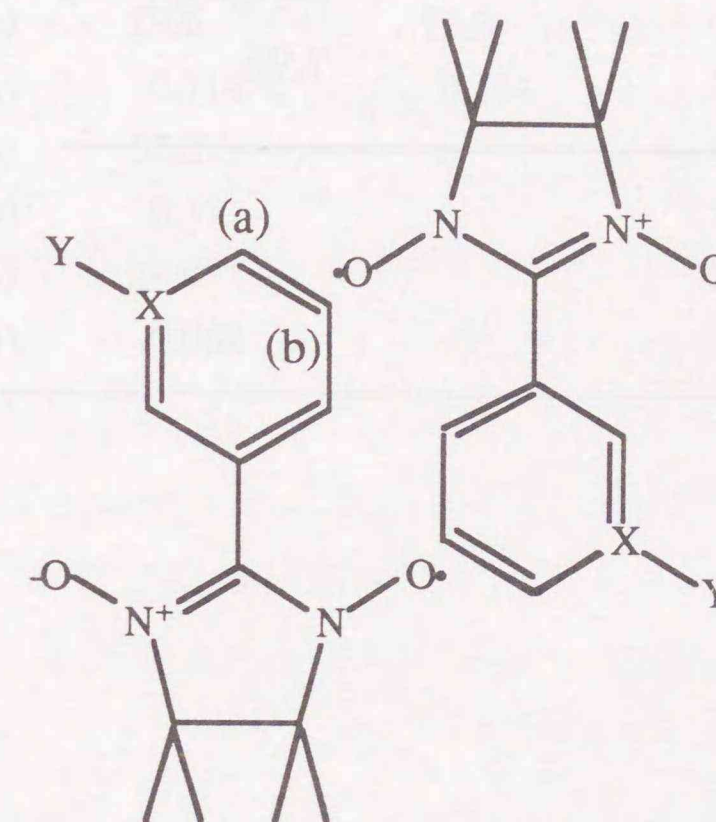


Spin density

Charge density

(2)

図10-4. m-MPYNN関連分子 (1) と (2) の
スピン(電荷)密度分布



分子間距離をRとして(a)もしくは(b)の真上に
O原子が来るように積層する.
type(a) : Oが(a)の真上に来る.
type(b) : Oが(b)の真上に来る.

図10-5. 平面構造を仮定した場合の積層様式

表10-1. 結晶構造を基にしたm-MPYNN関連分子
(1)と(2)の二量体の有効交換積分[cm⁻¹]

分子	J_{ab} [cm ⁻¹]
(1)	6.51(exp. 8.5)
(2)	7.96

表10-2. 平面構造での置換基効果と距離依存性 J_{ab} [cm⁻¹]

モデル分子	積層様式	R [Å]		
		3.0	3.2	3.4
(1)	(a)	14.7	8.13	4.34
	(b)	-0.607	-0.089	-0.006
(2)	(a)	29.6	15.3	7.63
	(b)	-0.114	0.204	0.151
(3)	(a)	37.0		
	(b)	-0.377		
(4)	(a)	24.9		
	(b)	-0.068		

まず(1)と(2)の分子に対して結晶内の構造をそのまま用いて二量体内の磁氣的相互作用をINDO UHF計算で求めた。それらの結果は表10-1に示した。これからわかる通りカチオンの(1)と中性分子の(2)とのJ値の比較では(2)の分子の方が絶対値が大きくなっている。このことは分子にホールを導入したことによって分子間の電荷移動が起こることによりJ値が大きくなったのではなく、ホールの導入が分子性結晶の構造を制御することに効果を發揮していることを示している。この(1)と(2)の分子(ただし平面構造)の軌道エネルギー準位とスピン(電荷)密度を図10-3と図10-4に示した。MOのエネルギー準位はp-NPNNの時と同様に大きなスピン分極を起こしていることがわかる。またスピン密度もピリジン環上にもスピン分極効果で誘起されたスピン密度が存在している。このような電子状態に関する特性はp-NPNN分子の場合と定性的に同じであるといつてよい。

次に(1)~(4)の平面分子を図10-5に示したような積層様式(a)と(b)の二種類について有効交換相互作用を計算してみることにした。特に分子(1)と(2)については分子間の距離を3.0Åから3.4Åまで変化させてその傾向をみた。これらの計算結果は表10-2に示した。第4章の拡張マッコーネルモデルによると積層様式(a)の場合は片方の分子のSOMOともう一方の分子の誘起されたスピンの間の相互作用というタイプで全体として強磁性的、積層様式(b)の場合は逆に反強磁性的になるという予測がたてられ、計算結果も定性的に一致している。しかしながら積層様式(b)の分子間距離を変化させるとこの関係が成り立たなくなった。これは拡張マッコーネルモデルで省略している隣接原子間の相互作用が意外に大きくそれらすべての相互作用の和が完全に真下にある原子との相互作用よりも大きくなったことが原因であると考えられる。以上のことから実際の分子系では非常に微妙なバランスで全体の相互作用が決定されていると考えられるので実際に分子軌道計算を分子のクラスターに対して行う必要性が非常に高いということが結論づけられる。

§10.4 まとめ

m-MPYNNカチオン分子二量体に対するINDO UHF計算は実験事実を十分に説明することができた。またこの二量体内の有効交換積分が 8.5cm^{-1} と非常に大きい

で、もし仮にこの大きさの相互作用で三次元的にダイヤモンド構造のような配置で秩序化するなら配位数 $Z=4$ となる。このときの転移温度を平均場近似で求めると24Kとなる。このことから有機分子性結晶を用いた強磁性体の相転移温度は現在1K程度であるが、さらに高い相転移温度を実現する可能性はまだ十分にあると言える。

さらに高い相転移温度を持つ有機強磁性体を目指すには分子積層構造の高度な制御や予測を行えるようになる必要がある。この予測に関しては、分子性結晶からなる絶縁体の有機磁性体の積層様式の理論計算による予測法として分子動力学計算等が非常に有効な解析方法となると考えられる。このような計算から得られた構造を基に分子軌道法によって有効交換積分を求めていけば、実験を行う際の非常に有効な指針となると考えられる。

§ 1 1 総括

この研究で得られた結論をまとめると次の様になる。

(1) 非経験的分子軌道法のさまざまな手法を検討した結果、UHF法を基にした電子相関法は有効交換積分を算出するために有効な方法であることがわかった。特にAPUMPn法($n=0, 1, 2, \dots$)は定性的な議論をする上で有効な方法である。また精密な計算を必要とする場合にはAPUCC法やCASSCF法等が好ましいと考えられる。

(2) 十分な基底関数を用いて電子相関を考慮した非経験分子軌道法を用いて有効交換積分を半定量的に求めることは現実的に不可能であるといってもよい。そのため実際の系のような大きな分子系を扱うには半経験的分子軌道法を使わざるをえないが、INDO法を用いて計算を行った結果は実験を定性的に解釈するために実用的で有効な方法であることがわかった。

(3) モデル分子に対してこれらの量子化学計算を実行した結果、これらから得られたエネルギー準位はハイゼンベルグモデルによって近似できることが明らかになった。

(4) 相転移温度の見積りは非常に低いレベルの近似で行ったが実験結果を定性的に説明できるものであった。

(5) モデル分子のクラスターに対する計算結果から積層様式をうまく制御することにより強磁性的相互作用を実現することが可能であることがわかった。またこれらの計算結果を分類することにより、有機物分子間の磁性発現のための分子間スピン整列規則を提案し、実験から得られる傾向を比較的うまく説明できた。

(6) 通常の相互作用ではあまり重要でない水素原子に関連する相互作用が存在することがわかった。この相互作用は分子間の距離が遠く離れていて弱い相互作用しか存在しないときに基底スピン多重度の決定に大きな役割をはたす。

(7) β , γ 相のp-NPNN分子の結晶内の隣接分子間の有効交換相互作用を計算した結果、結晶内の三次元的な長距離秩序が実現している事実を説明することができた。これらの有効交換積分をもとに平均場近似を基に相転移温度を計算した結果、比較的等方的な β 相に対して実験値に近い相転移温度を見積もることができた。それに対して γ 相は有効交換積分の値に、異方性があるので相転移温度が数倍大きな値となった。

有機強磁性体の相転移温度は、まだ1K程度の非常に低い温度であるが第8, 9, 10章の T_c の平均場近似による推定結果から見て分子性結晶を基にした有

機強磁性体でさえ、転移温度を10倍以上大きくする可能性が残されている。しかしさらに高い温度の転移温度を得るためには高分子にラジカルサイトを導入したり、伝導電子を持った有機磁性金属などの新たな分子系を分子設計する必要があると考えられる。

また現行の分子結晶型の有機磁性体においても分子構造を様々に修飾し分子積層構造のシミュレーションを行い先験的に結晶構造を求め、その構造を基に分子軌道法を用いてJ値を決定し、マクロ系のスピン秩序形成を検討していく必要があり、これが今後の課題である。

Appendix (1) 一次元2n量体に対する有効交換積分の求め方

第3章で一次元2n量体に対する有効交換相互作用の計算式を式(3-15b)で定義した。これの導出をここで行うことにする。

UHFの波動関数はあるaという合成角運動量とbという合成角運動量を定義して、その二つを合成することによって定義することが出来る。そして得られた波動関数はSの一価関数となっている。またUHFの最高スピン状態では全てのスピンの組が同じ向きで整列している。それに対して最低スピン状態では奇数番目のスピンの組と偶数番目のスピン組はそれぞれの組の中で平行に整列しており、それぞれの組の間で反平行に整列している。

そこで全体でサイトの数が2n個あるとすると奇数番目と偶数番目の合成角運動量を別々に次のように定義できる。

$$\hat{S}_a = \hat{S}_1 + \hat{S}_3 + \cdots + \hat{S}_{2n-1} \quad (\text{A-1a})$$

$$\hat{S}_a^2 = ns(ns+1) \quad (\text{A-1b})$$

$$\hat{S}_b = \hat{S}_2 + \hat{S}_4 + \cdots + \hat{S}_{2n} \quad (\text{A-2a})$$

$$\hat{S}_b^2 = ns(ns+1) \quad (\text{A-1b})$$

また全スピン演算子は

$$\hat{S} = \hat{S}_a + \hat{S}_b \quad (\text{A-3a})$$

$$\hat{S}^2 = S(S+1) \quad (S=0,1,\dots,2ns) \quad (\text{A-3b})$$

で表されるので

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= 2\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b + \hat{S}_a^2 + \hat{S}_b^2 \\ &= 2\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b + 2ns(ns+1) = S(S+1) \end{aligned} \quad (\text{A-4})$$

となる。

隣接サイト間の相互作用を考慮したハイゼンベルグモデルは

$$H = -2J \sum \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1} \quad (\text{A-5})$$

となる。ここでkのサイトを偶数、jのサイトを奇数としたときにサイトkとサイトiの内積の期待値をUHF波動関数の定義から次のように一定値をとる。

$$\langle \hat{S}_k \cdot \hat{S}_j \rangle = \alpha$$

この関係を式(A-4)に代入すると

$$\begin{aligned} 2n^2\alpha + 2ns(ns+1) &= S(S+1) \\ \alpha &= \frac{S(S+1) - 2ns(ns+1)}{2n^2} \end{aligned} \quad (\text{A-6})$$

という関係が得られる。

よってハイゼンベルグハミルトニアンのスピンS状態の期待値は

$$\begin{aligned} {}^S E &= -2J\alpha(2n-1) \\ &= \frac{-J(2n-1)\{S(S+1) - 2ns(ns+1)\}}{n^2} \end{aligned} \quad (\text{A-6})$$

となる。

したがってS=2nsと0のスピン状態の期待値は

$$S=2ns \quad {}^{2ns} E = -2J(2n-1)s^2 \quad (\text{A-7a})$$

$$S=0 \quad {}^0 E = \frac{2J(2n-1)ns(ns+1)}{n^2} \quad (\text{A-7b})$$

という結果が得られる。

次にUHF計算の最低スピン状態(LS)の期待値を計算する。

UHFのLS状態はスピン射影を施したPUHFの波動関数の和で表すことが出来る。

$${}^{LS}\Psi^{UHF} = \sum_{S=0}^{2ns} C_S {}^S \Psi^{PUHF} \quad (\text{A-8})$$

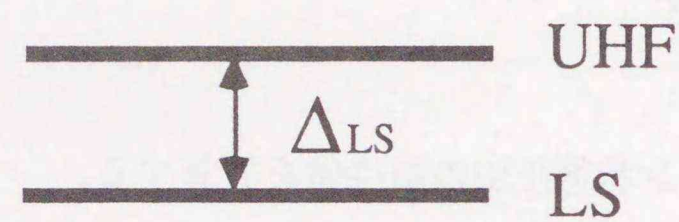
ここでスピン射影を施したUHF波動関数のS状態のエネルギーがハイゼンベルグハミルトニアンにS状態に関する期待値 $\bar{H}(S)$ と同じ構造を仮定すれば

$${}^{LS} E(UHF) = \sum_S C_S {}^S E \quad (\text{A-9})$$

である。よってこの C_S を求めればUHFのLS状態の期待値を求めることができる。

しかし実際には次のようにして求めることが可能である。UHFのLS状態は隣接サイトのスピンの組が反平行になっているのでUHF波動関数によってハイゼンベルグハミルトニアンをはさんで、その期待値を求めると

————— HS



図A-1. ハイゼンベルグモデルから得られるエネルギーレベル

$$\begin{aligned} \langle {}^{LS}\Psi^{UHF} | -2J \sum (\hat{s}_i \cdot \hat{s}_{i+1}) | {}^{LS}\Psi^{UHF} \rangle &= -2J(2n-1) \langle s, -s | \hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 | s, -s \rangle \\ &= 2J(2n-1)s^2 \end{aligned} \quad (\text{A-10})$$

という結果が得られる。いまJ値が負であるとする図A-1に示したような関係になる。

UHF解とハイゼンベルグハミルトニアンから直接得られるLS状態の差は

$$\begin{aligned} \Delta_{LS} &= \frac{2J(2n-1)ns(ns+1)}{n^2} \\ &\approx 4Js^2 \end{aligned} \quad (\text{A-11})$$

となる。つまりサイト数が大きくなるとその差は有限の差になり全体の絶対値の大きさからみると無視できるようになると考えられる。以上のことから実際に有効交換積分を求めるには

$$J = \frac{{}^{LS}E(UHF) - {}^{HS}E(UHF)}{4(2n-1)s^2} \quad (\text{A-12})$$

となる。ただしこれはサイト数が偶数の2n個の場合である。

また全サイト数が奇数の2n+1個のときには副格子の一方をn+1サイト、残りをnサイトとして同様な計算を行えば

$$J = \frac{{}^{LS}E(UHF) - {}^{HS}E(UHF)}{8ns^2} \quad (\text{A-13})$$

となる。

参考文献

第2章

- 1) 金森順次郎,新物理学シリーズ7磁性,培風館.(1969)
- 2) 芳田奎,磁性,岩波書店.(1993)
- 3) 永宮健夫,磁性の理論,吉岡書店.(1987)
- 4) アシクロフト・マーミン,固体物理の基礎,吉岡書店.(1982)
- 5) K. Yamaguchi, M. Okumura, W. Mori, J. Maki, K. Takada, T. Noro and K. Tanaka, Chem. Phys. Lett. 210 (1993) 201.

第3章

- 1) R. D. Willett, D. Gatteschi and O. Kahn, eds., Magnetostructural correlations in exchange coupled systems, NATO ASI Series (Reidel, Dordrecht, 1983).
- 2) J. S. Miller and D. A. Douherty, eds., Mol. Cryst. Liquid. Cryst., Vol. 176 (Gordon and Breach, London, 1989).
- 3) D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller and F. Palacio, eds., Magnetic molecular materials, NATO ASI Series E: Applied Sciences, Vol. 198 (Kluwer, Dordrecht, 1991).
- 4) K. Yamaguchi, Chem. Phys. Letters 33 (1975) 330; 35 (1975) 230.
- 5) H. Iwamura, Pure Appl. Chem. 59 (1987) 1595.
- 6) T. Sugawara, S. Murata, K. Kimura, H. Iwamura, Y. Sugawara and H. Iwasaki, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 6449.
- 7) A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara and H. Iwamura, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 2631
- 8) K. Yamaguchi, H. Fukui and T. Fueno, Chem. Lett. 625(1986)
- 9) M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. B. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart and J. A. Pople,

GAUSSIAN92, Revision A (Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992).

- 10) K. Yamaguchi, Intern. J. Quantum Chem. Symp. 14 (1980) 269.
- 11) T. P. Hamilton and P. Pulay, J. Chem. Phys. 88 (1988) 4926.
- 12) J. M. Bofill and P. Pulay, J. Chem. Phys. 90 (1988) 3637.
- 13) H. B. Schlegel, J. Chem. Soc. Japan 42 (1969) 4530.
- 14) K. Yamaguchi, H. Namimoto, T. Fueno, T. Nagami and Y. Shirota, Chem. Phys. Lett. 159 (1989) 459.
- 15) K. Yamaguchi, M. Okumura, T. Fueno and H. Nakasuji, Synth. Metals 41-43 (1991) 3631
- 16) K. Yamaguchi, N. Namimoto and T. Fueno, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 176 (1989) 151.
- 17) K. Yamaguchi, M. Okumura, J. Maki, T. Noro, H. Namimoto, M. Nakano, T. Fueno and K. Nakasuji, Chem. Phys. Lett., 190 (1992) 353.
- 18) P. M. Lahti and A. S. Ichimura, J. Org. Chem. 56 (1991) 5030.
- 19) U. E. Steiner and T. Ulrich, Chem. Rev. 89 (1989) 51.

第4章

- 1) 西本吉助,山口兆ら,分子設計のための量子化学,講談社サイエンティフィック(1989).
- 2) 小口武彦,物理学選書12磁性体の統計理論,裳華房(1970).
- 3) M. Okumura, K. Takada, J. Maki, T. Noro, W. Mori and K. Yamaguchi Mol. Cryst. Liquid Cryst. in press, (1993).
- 4) E. Lieb, D. Mattis, J. Math. Phys., 3, 749(1962).
- 5) D. J. Klein, C. J. Nelin, S. Alexander, F. A. Matsen, J. Chem. Phys., 77, 3101 (1982).

第5章

- 1) 西本吉助,山口兆ら,分子設計のための量子化学,講談社サイエンティフィック(1989)
- 2) K. Yamaguchi, M. Okumura, M. Namimoto and W. Mori, "Functional Materials"

- (Ed. M. Doyama et al., Eds, Elsevier, Tokyo, 1993) p43.
- 3) U. E. Steiner and T. Urich, Chem. Rev. 89 (1989) 51.
 - 4) K. Yamaguchi, T. Fueno, K. Nakasuji and I. Murata, Chem. Lett. (1989) 459.
 - 5) K. Yamaguchi and T. Fueno, Chem. Phys. Lett., 159 (1989) 465.
 - 6) K. Yamaguchi, H. Namimoto and T. Fueno, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 176 (1989) 151.
 - 7) K. Yamaguchi, Y. Toyoda and T. Fueno, Chem. Phys. Lett. 159 (1989) 459.
 - 9) H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1910.
 - 10) K. Yamaguchi, in 'Applied Quant. Chem.' (V. H. Smith et al., Eds., Reidel, Tokyo, 1986).
 - 11) K. Yamaguchi, H. Fukui and T. Fueno, Chem. Lett. (1986) 625.
 - 12) K. Yamaguchi, T. Fueno, K. Nakasuji and I. Murata, Chem. Lett. (1986) 629.
 - 13) K. Yamaguchi, Y. Toyoda, M. Nakano and T. Fueno, Synthetic Metals 19 (1987) 87.
 - 14) K. Yamaguchi, F. Jensen, A. Dorigo and K. N. Houk, Chem. Phys. Lett. 149 (1988) 537.
 - 15) K. Yamaguchi, M. Okumura, M. Nakano and W. Mori, in "Functional Materials" (Ed. M. Doyama et al., Eds., Elsevier, Tokyo, 1993)

第6章

- 1) K. Yamaguchi, M. Okumura and M. Nakano, Chem. Phys. Lett. 191 (1993) 237.
- 2) K. Yamaguchi, M. Okumura, J. Maki, T. Noro, H. Namimoto, M. Nakano, T. Fueno and K. Nakasuji, Chem. Phys. Lett., 190 (1992) 353.
- 3) K. Yamaguchi, T. Fueno, K. Nakasuji and I. Murata, Chem. Lett. (1986) 629.
- 4) K. Awaga and Y. Murata, Chem. Phys. Lett. 158 (1989) 556.
- 5) P. M. Allemand, C. Fite, G. Srdanov, N. Keder and F. Wudl, Synth. Metals 41-43 (1991) 3291.
- 6) P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama and M. Kinoshita, Chem. Phys. Lett. 180 (1991) 327.

- 7) M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe and Y. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 67 (1991) 746.
- 8) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi and M. Kinoshita, Chem. Phys. Lett. 186 (1991) 401.
- 9) M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa and M. Kinoshita, Phys. Rev. Lett. 67 (1987) 483.
- 10) J. Yamauchi, K. Okada and Y. Deguchi, Bull. Chem. Soc. Japan 60 (1987) 483.
- 11) E. G. Jansen, U. M. Oehler, D. L. Haire and Y. Kotake, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 685.
- 12) K. Yamaguchi, H. Namimoto, T. Fueno, T. Nogami and Y. Shiota, Chem. Phys. Lett. 166 (1990) 408.
- 13) T. Nogami, Y. Shiota, K. Yamaguchi and T. Fueno, unpublished results.
- 14) K. Yamaguchi, Y. Toyoda and T. Fueno, Synth. Metals 19 (1987) 81.
- 15) K. Yamaguchi, H. Namimoto and T. Fueno, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 176 (1989) 151.
- 16) H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1910.
- 17) K. Yamaguchi and T. Fueno, Chem. Phys. Lett. 159 (1989) 465.
- 18) K. Yamaguchi, Y. Toyoda and T. Fueno, Chem. Phys. Lett. 159 (1989) 459.

第7章

- 1) S. H. Liu, J. Magn. Magn. Mater. 82 (1989) 294.
- 2) T. Oguchi, Phys. Rev. 133 (1964) A1098.
- 3) T. H. Berlin, M. Kac, Phys. Rev. 86 (1952) 821.

第8章

- 1) M. P. Langevin, J. Phys. (Paris) 4 (1905) 678

- 2) P. Weis, J. Phys. Radium 4(1907)661.
- 3) M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe and Y. Maruyama, Chem. Lett. (1991)1225.
- 4) P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama and M. Kinoshita, Chem. Phys. Lett. 180 (1991)327.
- 5) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi and M. Kinoshita, Chem. Phys. Lett. 186 (1991)401.
- 6) Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakura, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita and M. Ishikawa, Phys. Rev., in press.
- 7) D. C. Mattis, The theory of magnetism II (Springer, Berlin, 1985).
- 8) K. Yamaguchi, H. Fukui and T. Fueno, Chem. Lett. (1986)465.
- 9) K. Yamaguchi and T. Fueno, Chem. Phys. Lett. 159 (1989)465.
- 10) K. Yamaguchi, H. Namimoto and T. Fueno, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 176 (1989)151.
- 11) J. Schweizer et al., Mol. Cryst. Liquid Cryst. 232 (1993)13.
- 12) T. Takui et al., Mol. Cryst. Liquid Cryst. 232 (1993)343.
- 13) J. S. Miller and A. J. Epstein, Progr. Inorg. Chem. 20(1976)40.
- 14) O. Kahn, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 71(1975)862.
- 15) K. Yamaguchi, T. Tsunekawa, T. Toyoda and T. Fueno, Chem. phys. Lett. 143 (1988)371.
- 16) P. W. Anderson, Solid State Phys. 14(1963)99.
- 17) M. Okumura, K. Yamaguchi, M. Nakano and W. Mori, Chem. Phys. Lett. 207 (1993)1.

第9章

- 1) M. Okumura, K. Yamaguchi, M. Nakano and W. Mori, Chem. Phys. Lett. 207 (1993) 1.
- 2) K. Awaga and Y. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 158 (1989) 556.

- 3) K. Awaga and Y. Maruyama, J. Chem. Phys. 91 (1989) 2743.
- 4) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi and M. Kinoshita, Chem. Phys. Lett. 186 (1991) 401.
- 5) Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita and M. Ishikawa, Phys. Rev. B46 (1992) 8906.
- 6) M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe and Y. Maruyama, Chem. Lett. (1991) 1225.
- 7) M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa and M. Kinoshita, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 746.
- 8) M. P. Langevin, J. Physique 4 (1905) 678.
- 9) P. Weiss, J. Phys. Radium 4 (1907) 661.
- 10) L. Néel, Ann. Phys. (Paris) 17 (1932) 5.
- 11) K Yamaguchi, T. Fueno, K. Nakasuji and I. Murata, Chem. Letters (1986) 629.
- 12) K. Yamaguchi, M. Okumura, J. Maki, T. Noro, H. Namimoto, M. Nakano, T. Fueno and K. Nakasuji, Chem. Phys. Letters 190 (1992) 353.
- 13) K. Yamaguchi, M. Okumura and M. Nakano, Chem. Phys. Letters 191 (1992) 237.
- 14) E. Ressouche, A. Zheludev, J. X. Boucherle, B. Gillon, P. Rey and J. Schweizer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 232 (1993) 13.
- 15) T. Takui, Y. Teki, M. Endoh, Y. Okudo, T. Kinoshita and K. Itoh, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 232 (1993) 343.
- 16) P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama and M. Kinoshita, Chem. Phys. Lett. 180 (1991) 327.
- 17) D. C. Mattis, The theory of magnetism II (Springer-Verlag, New York, 1985).
- 18) M. Okumura, W. Mori and K. Yamaguchi, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 232 (1993) 35.
- 19) K. Yamaguchi, M. Okumura, W. Mori, J. Maki, K. Takada, T. Noro and K. Tanaka, Chem. Phys. Lett. 210 (1993) 201.
- 20) H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. A150 (1935) 552.
- 21) P. W. Kastelejin and J. van Kranendonk, Physica 22 (1956) 317.
- 22) T. Oguchi and I. Ono, J. Phys. Soc. Jpn, 21 (1960) 2178.

- 23) M. Okumura, K. Takada, J. Maki, T. Noro, W. Mori and K. Yamaguchi, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 233 (1993) 41.
- 24) H. Bethe, Z. Phys. 71 (1931) 205.
- 25) M. Takahashi, Prog. Theoret. Phys. 46 (1971) 401.
- 26) M. Takahashi, M. Kinoshita and M. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 3745.
- 27) K. Yamaguchi, K. Ohta, S. Yabushita and T. Fueno, Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 555
- 28) K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. 33(1975)330;35(1975)230.
- 29) K. Yamaguchi, H. Fukui and T. Fueno, Chem. Lett. (1986)625.
- 30) K. Yamaguchi, T. Fueno, Chem. Phys. Lett. 159(1989)465.
- 31) K. Yamaguchi, H. Namimoto and T. Fueno, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 176(1989)151.
- 32) M. Okumura, W. Mori and K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. in press.

第10章

- 1) K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, T. Nakamura and M. Matsumoto, Chem. Phys. Lett. 195 (1992) 21.

