

2P019

第一原理計算による一次元ハロゲン架橋二核金属錯体

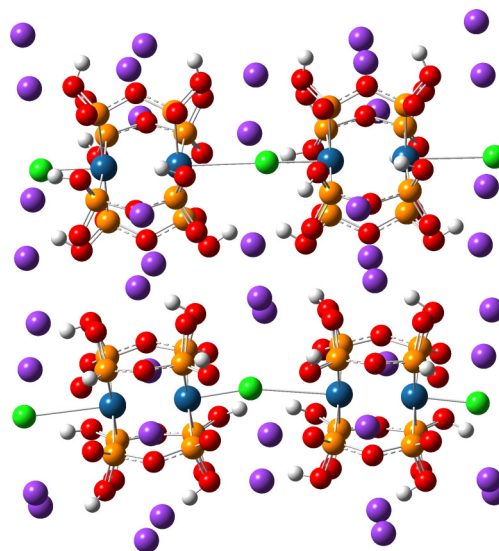
$K_4[Pt_2X(pop)_4] \cdot 2H_2O$ の磁氣的相互作用における カリウムイオンの影響に関する理論的研究

(阪大院理¹, 阪大極限量子科学センター²) ○伊藤 正秀¹, 齋藤 徹¹, 中西 康之¹,
庄司 光男¹, 北河 康隆¹, 川上 貴資¹, 奥村 光隆¹, 山口 兆²

【序】 擬一次元ハロゲン架橋二核金属錯体(MMX)はユニークな一次元電子系の性質を示す物質として注目されている。このような系では強い電子-スピン-格子相互作用が働き、温度条件を変化させることで、多様な電子状態が見られることが知られている。我々は一次元ハロゲン架橋 $Pt_2(pop)_4$ 錯体に着目した。この錯体はハロゲン種、アルカリ金属種や水分子の入り方によりAVSDW、CP、ACPそしてCDWと様々な相が存在し、これらはそれぞれ異なった伝導性や磁性的特徴を示す事が知られている。このような一次元錯体の状態変化は何に由来するのか、また、電子状態は各々どうなっているのか興味深い。そこで本研究では、 $K_4[Pt_2(pop)_4X] \cdot 2H_2O$ ($X=Cl, Br, pop=P_2O_5H_2$) のCP状態において、磁氣的相互作用に対する鎖間相互作用の寄与をミクロな視点から明らかにするため、ハイブリッド密度汎関数法を用いて、 $K_4[Pt_2(pop)_4X] \cdot 2H_2O$ のシングルチェーン及びダブルチェーンの二量体クラスターモデル (Fig.1) の量子化学計算を行った。また、CDW状態についても計算を行い、CP状態とどちらが安定であるか検討を行った。

【計算】 $K_4[Pt_2(pop)_4X] \cdot 2H_2O$ の構造は X 線結晶構造解析データ (実験の温度条件は Cl 錯体が 25°C、Br 錯体が -152°C) [1] に基づき、プログラムによって直交座標に変換した。また、水素原子の構造最適化も同時に行った。

X 線結晶構造のハロゲンの disorder の様子から、CDW 状態と CP 状態に限定しモデル錯体を構築した。また、カリウムイオンについて、カリウムイオンを含んだモデルに加えて、カリウムイオンを除いたモデル、点電荷で置換したモデルにつ



青 : Pt, 緑 : Cl, 赤 : O, 橙 : P, 紫 : K
Fig.1 $K_4[Pt_2(pop)_4X] \cdot 2H_2O$ のダブル
チェーン二量体クラスターモデル

いても計算を行い、3つのモデルの結果を比較した。本研究では結晶水の影響は無視した。量子化学計算プログラムは Gaussian98 を、計算手法は UB3LYP 法を用いた。計算結果に基づき、ハロゲン種とその座標に対する有効交換積分値(J_{ab})と電子状態の関係を議論した。

【結果】シングルチェーンのカリウムイオンを除いたモデルでは、トータルエネルギー及び、有効交換積分値は表 1 のようになった。有効交換積分値が負であることから、CP 状態においては鎖内で反強磁性的相互作用が働くことが分かった。また、Cl モデル、Br モデルともに CDW 状態がエネルギー的に安定であり、CP 状態とほぼ縮退をしていることが分かった。

スピン密度分布は表 2 のようになった。Cl モデルでは 3 価の Pt のスピン密度が 2 価の Pt より大きくなり、実験事実と一致するが、Br モデルでは予想に反する結果となった。これは Br の広がった p_z 軌道と、Pt の d_{z^2} 軌道が SOMO を形成したため、

Pt-Br 間距離の長い Pt^{2+} の方にスピン密度が偏ったと考えられる。ダブルチェーンモデルの計算結果については当日発表する。

表 1 シングルチェーンモデルにおけるトータルエネルギー及び有効交換積分値

		Cl	Br
Energy (hartree)	CDW	-10325.1186	-16658.7613
	CP (Low Spin)	-10325.0969	-16658.7467
	CP (High Spin)	-10325.0924	-16658.7402
$\langle S^2 \rangle$	CDW	0	0
	CP (Low Spin)	0.7935	0.5910
	CP (High Spin)	2.0092	2.0115
$J_{12} (cm^{-1})$		-814.8	-998.4

表 2 シングルチェーンモデルにおけるスピン密度分布

		Pt1(III)	Pt2(II)	Pt3(III)	Pt4(II)
Cl	CP (Low Spin)	0.3679	0.3142	-0.3431	-0.2682
	CP (High Spin)	0.4244	0.3505	0.3836	0.3219
Br	CP (Low Spin)	0.3508	0.3679	-0.2619	-0.4191
	CP (High Spin)	0.5248	0.3778	0.3014	0.6643

参考文献 [1] Yamashita, M. et al., Inorganic Chemica Acta, **1990**, 178, 143.