

磁性分子伝導体 (EDO-TTFVO)₂FeCl₄ 結晶の 磁性に関する量子化学計算を用いた理論的研究

(阪大院理¹、阪大極限セ²) 竹中麻朗¹、川上貴資¹、北河康隆¹、奥村光隆¹、山口兆²

1. 序

近年、分子磁性体の継続的發展の一つとして、局在電子による「磁性」のみならず、遍歴電子による「伝導性」も兼ね備えた「磁性分子伝導体」が研究され続けている。これは、有機分子や金属錯体を組み合わせた新しいタイプの分子である。このうち特に、杉本らが報告した (EDO-TTFVO)₂FeCl₄ 結晶 (図 1) は、極低温で「反強磁性 ($T_N = 3.0$ K)」と「伝導性 ($T > 0.3$ K)」が共存する、極めて興味深い物性を持つ [1]。(EDO-TTFVO)₂FeCl₄ 結晶は、有機 π ドナー分子 EDO-TTFVO の並ぶ「伝導層」と磁性金属イオン [FeCl₄]⁻ の並ぶ「磁性層」が交互に積層している。杉本らの報告によれば、伝導層と磁性層の相互作用、つまり π - d 相互作用が磁性の発現機構に大きな関わりを持つと予想される。

そこで我々は、(EDO-TTFVO)₂FeCl₄ 結晶が反強磁性を発現する機構に関して、[FeCl₄]⁻ の持つ局在 d スピン (Fe^{3+} , $S = 5/2$) に注目し、量子化学計算を用いた分子レベルからの理論的な考察より、磁性発現機構の解明を行った。

2. 結果および考察

結晶中では、EDO-TTFVO 分子と [FeCl₄]⁻ イオンが 2 : 1 の割合で積層している。負電荷 -1 を持つ [FeCl₄]⁻ イオンに対して、二つの EDO-TTFVO 分子が正電荷 $+1$ を持つと仮定した。このとき、(EDO-TTFVO)₂⁺ のスピン状態は $S = 1/2$ である。

$S = 5/2$ のスピンを持つ [FeCl₄]⁻ イオンに注目し、293 K の X 線結晶構造解析による結晶構造から [FeCl₄]⁻ イオンと EDO-TTFVO 分子の空間配置を参照し、実在構造を取り扱った。 a 軸、 b 軸、 c 軸方向のそれぞれに平行に並ぶ、一つの [FeCl₄]⁻ イオンと二つの EDO-TTFVO 分子に注目し、計算を行った。

三量体に対して、系の高スピン状態 (HS) と低スピン状態 (LS) についてそれぞれ量子化学計算を行い、山口の式 [2] を用いて J 値を算出し、磁性の強さを定量的に評価した。

$$J = \frac{{}^{\text{LS}}E - {}^{\text{HS}}E}{{}^{\text{HS}}\langle S^2 \rangle - {}^{\text{LS}}\langle S^2 \rangle},$$

このとき、 E は系のエネルギー、 $\langle S^2 \rangle$ は全スピン角運動量をそれぞれ表す。

本研究では、DFT 法の一つである B3LYP 法を計算手法として採用した。計算プログラムは Gaussian98 を使用した。その結果、高い精度で全ての J 値を算出することに成功した。続いて、実験による磁化率測定再現を目的に、磁化率のシミュレーションを行い、成功を収めた (図 2)。このとき、量子モンテカルロ法の一つであるループ・アルゴリズムを採用した。計算プログラムは ALPS (Algorithms and Libraries for Physics Simulations) を使用した [2]。詳細は当日にて講演する。

3. 引用文献

[1] H. Fujiwara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14166.

[2] T. Soda *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *319*, 223.

[3] <http://alps.comp-phys.org>

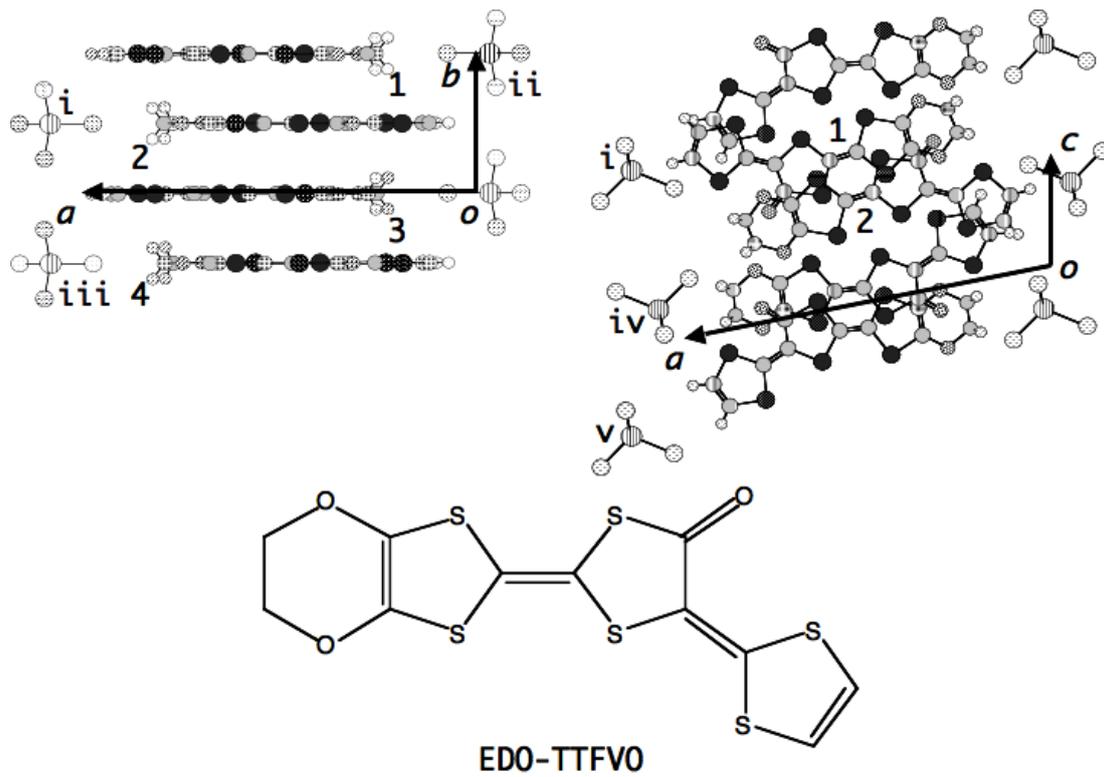


図 1: (A) ab 面を見下ろした結晶図 (B) ca 面を見下ろした結晶図

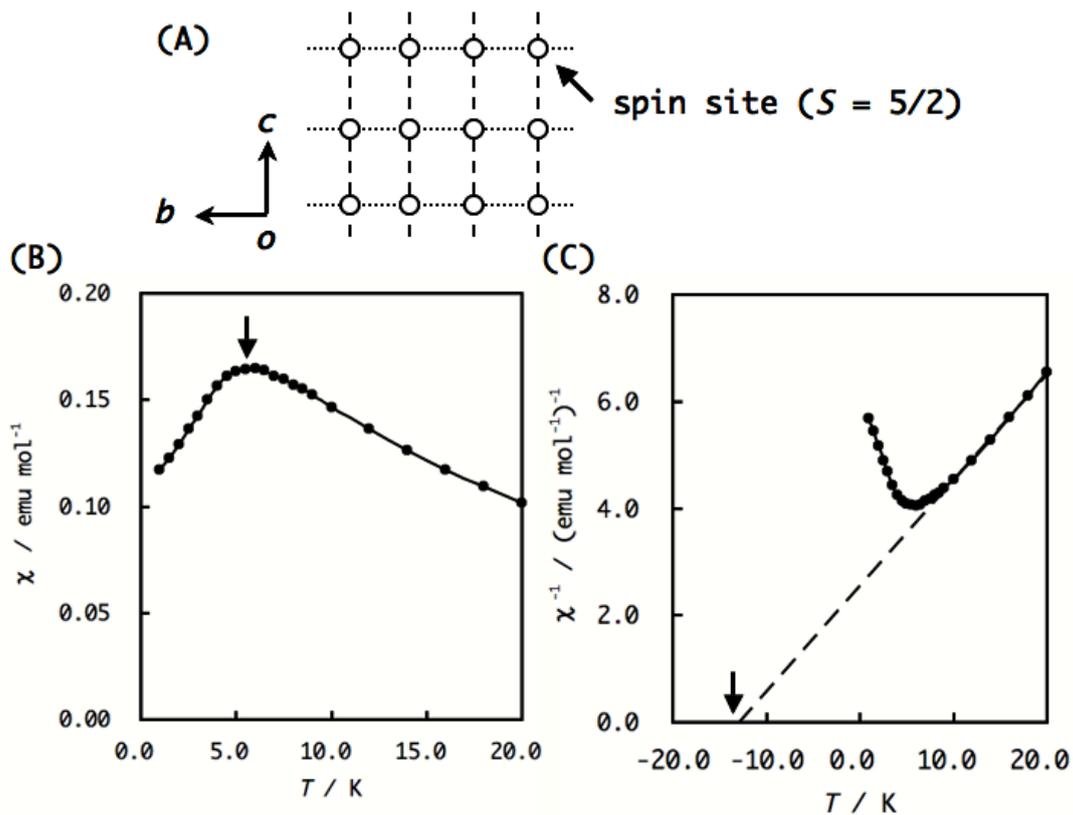


図 2: (A) スピン格子モデル (B) T vs. χ プロット (C) T vs. χ^{-1} プロット