

1P042

中心金属の異なる $M(\text{dmit})_2$ の構造に関する分子軌道法を用いた検討
(阪大院理) ○伊藤章, 木下啓二, 川上貴資, 北河康隆,
山中秀介, 奥村光隆

【序】 $M(\text{dmit})_2$ 錯体 ($M=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, $\text{dmit} = 1,3\text{-dithiol-2-thiole-4,5-dithiolate}$) (図1) は p 軌道と d 軌道が強く相関した系であり、超伝導、スピンプラストラレーションや電荷分離状態などの特異な物性が観察される系として注目されてきた。この $M(\text{dmit})_2$ 錯体は結晶化する際、対カチオンからなる層と $[M(\text{dmit})_2]^-$ からなる層の二層構造をとり、結晶中での $[M(\text{dmit})_2]^-$ の構造や現れてくる性質が中心金属の違いによって変化することが X 線構造解析によって明らかにされている。これに関してはモノマーの HOMO 由来の軌道と LUMO 由来の軌道が二量体化によって交差するということが示唆されており、この軌道の交差が $[M(\text{dmit})_2]^-$ の構造や特異な物性に関連していると考えられる。今講演ではこの中心金属による構造の変化に着目し、分子軌道計算により各二量体の構造最適化、振動数解析を行った。この結果より中心金属および配位子部分の変化が分子軌道に与える影響を考察した。

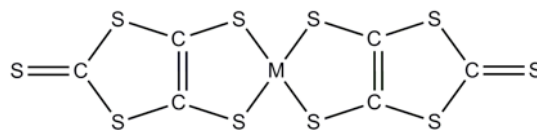


図1: $M(\text{dmit})_2$ ($M=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)

【モデルと計算の詳細】 今回は $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ の各二量体アニオンに対して構造最適化を行った。計算手法としては密度汎関数法を用い、汎関数としては開殻系に UB3LYP、閉殻系には RB3LYP を用いた。基底は金属原子(Ni 、 Pd 、 Pt)には LANL2DZ、配位子には 6-31+G*を採用した。また、それぞれ得られた停留点で振動数解析を行い、そこが極小点であることを確認した。全ての計算において Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】 ダイマーの構造最適化計算を実行し得られた極小点での構造 (図2) を比較する。モノマー間距離は $M=\text{Ni}$ 、 Pd 、 Pt の順番で長くなった。これは X 線構造解析によって判明した二量体化の傾向と合致している。中心金属が Ni の場合、2つのモノマーがずれるような構造(図2,a)をとっているが、中心金属が Pd 、 Pt の場合はモノマー同士が重なるような構造(図2,b)である。また分子軌道を見てみると Pd 、 Pt の場合は二量体化による軌道の交差 (図3) が現れるが、 Ni についてはこれが現れなかった。このことから軌道の交差が $M(\text{dmit})_2$ 錯体の構造に大きな影響を与えていることがわかる。当日は最適化構造での $M(\text{dmit})_2$ の電子構造を用いて、中心金属による構造の変化の要因についてより詳細な議論を行う。

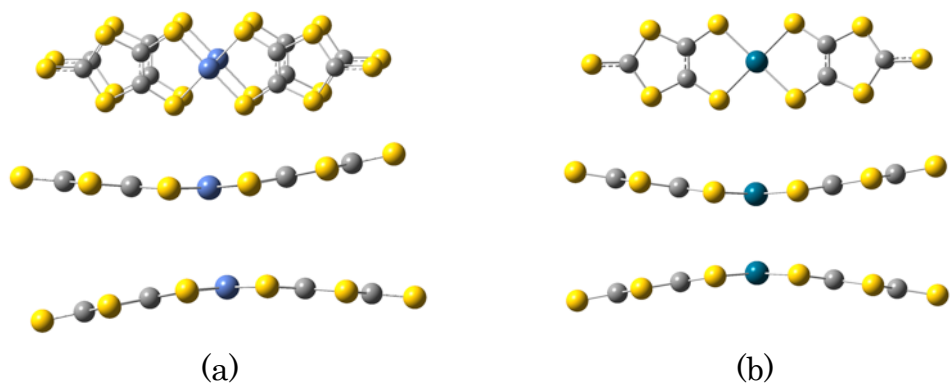


図 2：構造最適化計算後の構造 (a) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ (b) $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]^{2-}$

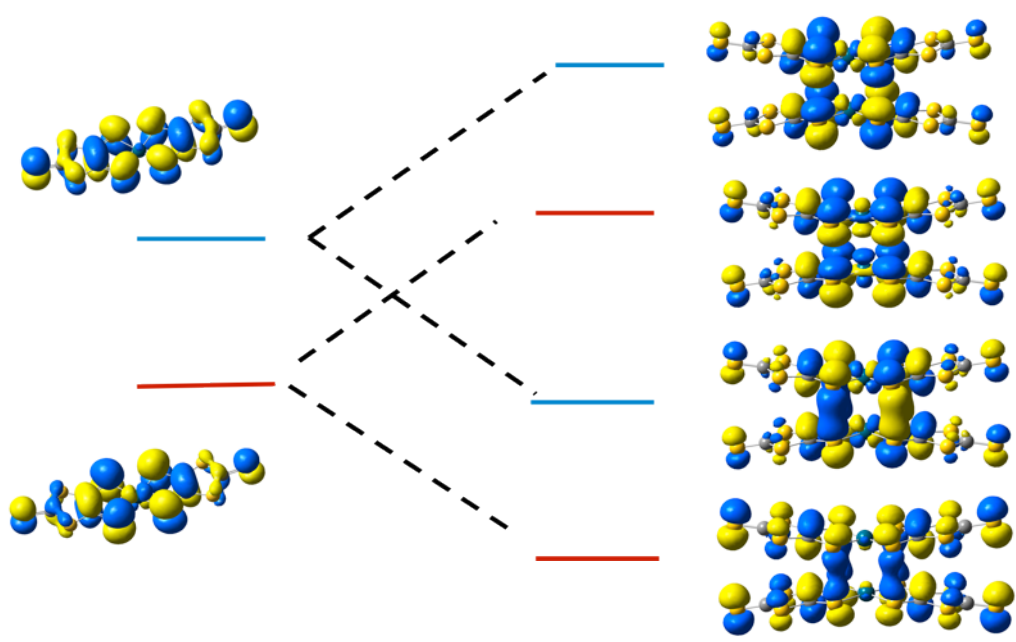


図 3： $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]^{2-}$ の分子軌道と軌道の交差

また山本らにより、分光学的な実験での解析がなされている。[1]
 これらの実験においては特に $\text{M}(\text{dmit})_2$ 分子内の炭素二重結合に注目して解析が行われている。これはこの結合が HOMO、LUMO において大きな電子密度を持っており、電子状態に敏感であると考えられるからである。この結合が関連する振動モードは四つ存在し $1300\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 付近に現われてくる。これと比較するため振動数解析計算を行いその得られた波数より電荷の状態や結合距離（特に分子内の C=C 二重結合）に関して解析した。この結果、実験より観測されたモノマー内の相互作用、あるいはモノマー間の相互作用に関連する四つのモードが出現した。

[参考文献]

[1] T. Yamamoto, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80, 074717 (2011)