

2P-033

分子磁性体 Pd(dmit)₂ のラマン・IR スペクトルに対する 分子軌道法を用いた考察

(阪大院理) 伊藤 章, 木下 啓二, 吉村 翔平, 川上 貴資,
山中 秀介, 北河 康隆, 奥村 光隆

The application of the molecular orbital method
to vibrational spectra of [Pd(dmit)₂] dimer.

(Osaka Univ.) Akira Ito, Keiji Kinoshita, Shohei Yoshimura, Takashi Kawakami,
Shusuke Yamanaka, Yasutaka Kitagawa, Mitsutaka Okumura

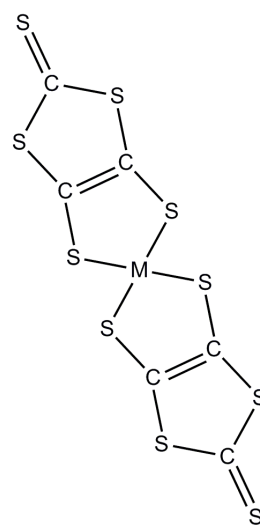
【序】 M(dmit)₂ 錯体(M=Ni, Pd, Pt, dmit=1,3-dithiol-2-thiole-4,5-dithiolate)は反強磁性、超伝導、スピンプラストラーションや電荷分離状態という性質が単一の分子から生じるという点で注目されてきた。また中心金属が Pd である Pd(dmit)₂ の系では結晶内で強い二量体化が起こり、この二量体化の際には単量体の HOMO 由来の分子軌道と、LUMO 由来の分子軌道の準位の入れ替わりが起こることが考えられている。

この系では、わずかな電子状態の違いが様々な物性を生み出すと考えられ、そのわずかな違いを生む要素としては、主に二量体内、二量体間の電荷の揺らぎ、二両化度、二量体間の相互作用、相互作用の異方性が挙げられる。このような要素を詳細に議論する実験としてはラマン・IR スペクトルを観測することが非常に強力な手法となっている。今回の[Pd(dmit)₂]₂の系では山本らによってラマン・IR スペクトルが測定されている[1]。この実験では電荷の変化に敏感な dmit 上の炭素二重結合に注目されて解析が行われており、ラマン・IR スペクトルから分子間の電荷の揺らぎ、二量体内、二量体間の相互作用が詳細に議論されている。

理論的なアプローチとしては、量子化学計算を用いることで、ラマン・IR スペクトルを分子軌道論の立場より議論することができる。これは分子を基本単位とする有機伝導体特有の特徴であり、分子振動という指標を用いて、上に挙げた様々な物性の議論が可能になる。しかし未だに有機伝導体の様々な物性について分子振動の観点から議論した報告は少ない。

今研究では、実際の実験データと振動数解析から求めたデータを比べることで、振動数解析を用いた相互作用の見積もりの有用性を確かめ、Pd(dmit)₂ の特性を明らかにして行くことを目的としている。

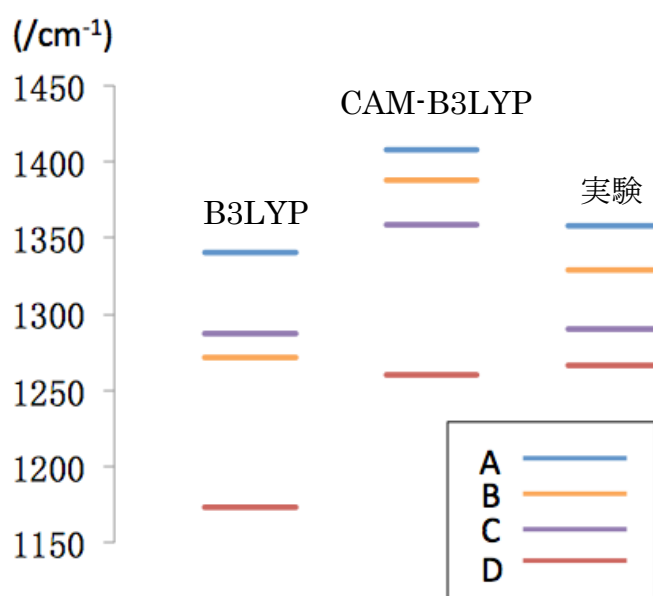
【方法】 今回は分子の電荷分布と分子振動を調べるために、密度汎関数法を用いた量子化学計算を行った。分子のラマン・IR スペクトルに関しては、Pd(dmit)₂ の二量体モデルに対して構造最適化、振動数解析を行った結果を用いて議論した。全ての計算で



Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】

[Pd(dmit)₂]₂⁻¹ の最適化構造に対して、振動数計算を行い実験で得られている IR・ラマンスペクトルの結果との比較を試みた (図 2)。従来、有機伝導体の振動数に関しては B3LYP が実験値を比較的よく再現すると言われているが、この系に関しては振動のエネルギーを定性的にも再現できていないことがわかる。これは B3LYP が分子間の相互作用を過小評価するからである。そこで、我々は様々な汎関数で振動数解析を行い、結果の改善を試みた。その結果、hybrid-DFT における HF 成分を大きくすることで分子間相互作用の過小評価が改善されることがわかった。グラフ 1 に B3LYP、HF 成分のより大きい CAM-B3LYP、実験値を示しているが、CMM-B3LYP が定性的に実験値を再現していることがわかる。



グラフ 1 [Pd(dmit)₂]₂⁻¹ の計算から求めた scaling した振動数と実験値の比較

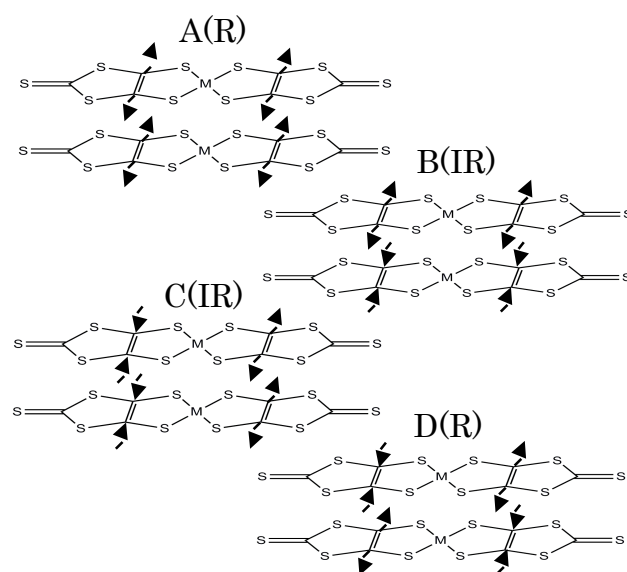


図 2 [Pd(dmit)₂]₂⁻¹ の 4 つの振動モード

二量体のスペクトルで現れる 4 つのスペクトルの出る位置の差は、それぞれのモードの電荷移動遷移との結合の大きさを反映していると考えられる。分子軌道法に基づく振動数計算からは A-C の差で表される単両体間の電荷移動遷移と振動の結合だけでなく、A-B、A-D の差で表されるものも同時に見積もることができるため、非常に有効であると考えられる。

当日は二量体のスペクトルについて、各モードの振電相互作用の大きさに注目しながらより詳しい議論をする予定である。

[1] T.Yamamoto, Y.Nakazawa, M.Tamura, T.Fukunaga, R.Kato, and K.Yakushi, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 74717 (2011)