

Ir(CO)₃Clの伝導性に関する理論的研究

¹九大・分子システム, ²コーネル大・化学, ³ユタ大・化学
○辻 雄太¹, Roald Hoffmann², Joel Miller³

Theoretical Study on Conductivity of Ir(CO)₃Cl

○Yuta Tsuji¹, Roald Hoffmann², Joel Miller³

¹ Education Center for Global Leaders in Molecular Systems for Devices, Kyushu University, Japan

² Department of Chemistry and Chemical Biology, Cornell University, USA

³ Department of Chemistry, University of Utah, USA

【Abstract】 We return to an old puzzle – the short metal–metal separation and electrical conductivity of the apparently unoxidized one-dimensionally stacked structure of a d⁸ Ir(I) complex, Ir(CO)₃Cl. One would expect neither a short Ir–Ir distance of 2.84 Å, nor metallicity in an unoxidized stacked square-planar d⁸ array. We build up dimer, trimer, one-dimensional polymer and model 3-dimensional structures, in both molecular and extended structure plane wave calculations. The short Ir–Ir separation in the polymer, with a substantial contribution of 6p_z–5d_{z²} bonding to it, is obtained without any oxidation. There is computational evidence for an important level crossing in the polymer. The metallicity remains unexplained, but likely arises from partial oxidation. And that remains an outstanding experimental issue.

【緒言】

Ir(CO)₃ClはFig.1に示すように、平面四角形構造をしたIr(I)のd⁸錯体がねじれ配座でスタックした一次元鎖構造から成る[1]。Ir-Ir間距離は2.84 Åであり、その他のIrの一次元錯体におけるIr-Ir間距離に比べると非常に短い。また、伝導度測定の結果、金属的な伝導性を示すことが分かっている[2]。しかしながら、Ir(CO)₃Clは閉殻の電子構造をとっており、そのバンド構造は完全に満たされた価電子帯と空の伝導帯からなると考えられるため、金属的な伝導性とは相容れない。そこで我々はIr(CO)₃Clのこのような特異な構造と電子物性の起源を調べるため、この錯体に対する密度汎関数法による分子軌道計算およびバンド計算を行った。

【方法】

分子軌道計算はGaussian 09で行った。汎関数としてはB3LYPを用い、基底関数にはIrにSDD、その他の原子には6-31G(d)を用いた。バンド計算はVASP 5.2.11で行った。カットオフエネルギーは600 eVとし、汎関数にはPBEを用いた。得られた状態密度はLOBSTER 1.2.0を用い、原子軌道ごとの寄与に分割した。Ir-Ir間の結合状態を調べるためにCOHP (Crystal Orbital Hamilton Population)の解析も行った。

【結果】

VASPによって最適化されたIr(CO)₃Cl一次元鎖のIr-Ir間距離は2.89 Åであった。この結合長は実験的に観測されているものより若干長い、大きくはずれていない。Fig. 2にPBEで計算されたIr(CO)₃Cl一次元鎖に対するバンド構造と状態密度を示す。バンドギャップは1.2 eV程度であり、この物質は半導体的であることが示唆された。

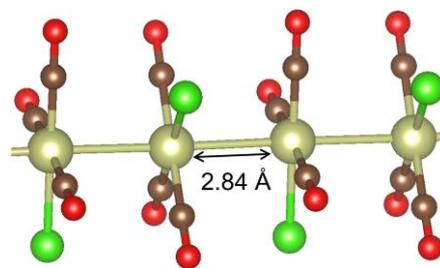


Figure 1. Structure of Ir(CO)₃Cl.

これは伝導度測定の結果とは一致しない。そこで、我々はこのバンドギャップの起源を調べた。

$\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ における Ir-Ir 間距離を変えながら電子状態計算を行い、各点でのバンド構造および部分状態密度 (PDOS) を得た。それらを Fig. 3 に示す。Ir-Ir 間距離が 3.8 Å の時は、PDOS の結果から価電子帯は主に Ir の $5d_{z^2}$ 軌道、伝導帯は Ir の $6p_z$ 軌道に由来していることが分かる。これは気相中での $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ 単量体の分子軌道ともよく一致している。Ir-Ir 間距離が短くなるにつれて、バンドギャップは小さくなっていき、3.4 Å の時には半金属的になることが分かる。しかしながら、この構造はエネルギー的に最安定状態ではない。その後、さらに Ir-Ir 間距離が短くなるにつれて、今度はバンドギャップが広がって

いくことが分かる。また、PDOS の解析から、価電子帯に Ir の $6p_z$ 軌道、伝導帯に Ir の $5d_{z^2}$ 軌道が大きく混入してきていることが分かる。従って、このバンドギャップは Ir の $5d_{z^2}$ バンドと Ir の $6p_z$ バンドとの交差忌避によるものであることが確認された[3]。COHP の解析から Ir-Ir = 3.8 Å の時には価電子帯は主に $\text{Ir}5d_{z^2}$ - $\text{Ir}5d_{z^2}$ 間の反結合的な軌道相互作用に由来し、系は不安定化されているが、交差忌避後は価電子帯への $\text{Ir}6p_z$ 軌道の混入により、 $\text{Ir}5d_{z^2}$ - $\text{Ir}6p_z$ 間の結合的な軌道相互作用が支配的になることで、系は安定化されることが分かった。

以上のように $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ のバンドギャップは伝導度測定の結果と矛盾するため、我々は $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ および格子間アニオンの存在による $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ の部分酸化の可能性を検討した。その結果、いずれの場合も計算されたバンド構造および状態密度は金属的なものとなり、伝導度測定の結果とよく一致する。従って、我々は伝導度測定の結果が正しいとするならば、 $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ は部分酸化状態になければならないと結論づけた[3]。

【参考文献】

- [1] Reis, Jr., A.H.; Hagley, V. S.; Peterson, S. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4184.
 [2] Reis, A. H., Jr. In *Extended Linear Chain Compounds*; Miller, J. S., Ed.; Plenum Press: New York, 1982; Vol. 1, pp 157-196.
 [3] Tsuji, Y.; Hoffmann, R.; Miller, J. S. *Polyhedron* **2016**, *103*, 141.

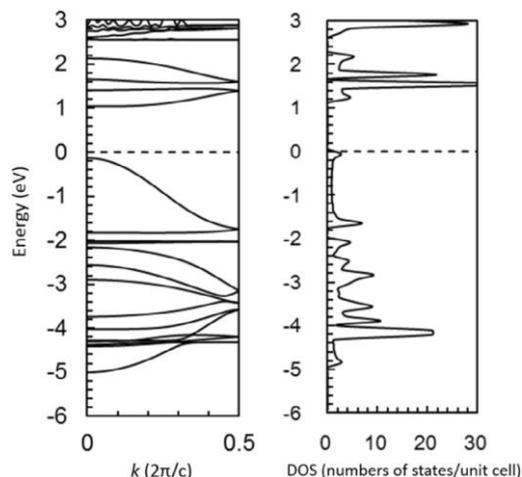


Figure 2. Band structure and density of states of a one-dimensional $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}$ chain. The Fermi energy is located at $E = 0$.

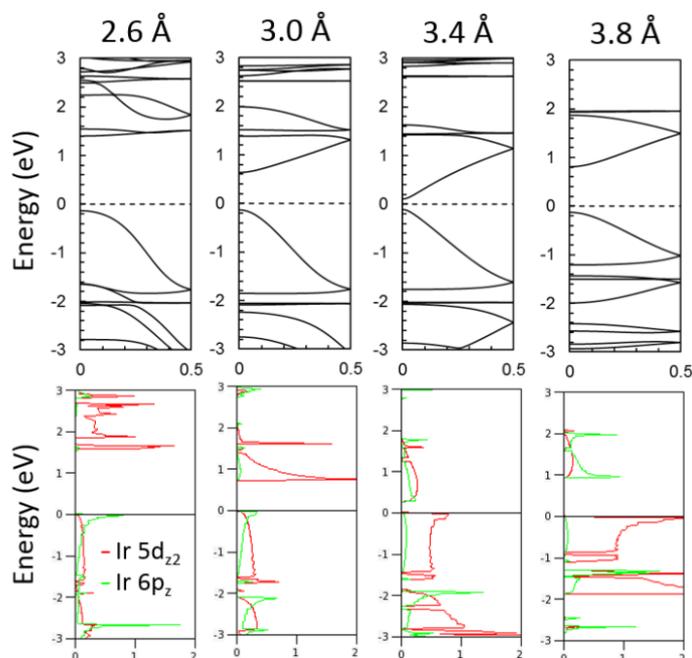


Figure 3. Band structures (top), contributions from $5d_{z^2}$ (indicated by red) and $6p_z$ (indicated by green) orbitals to DOS (bottom) for the one-dimensional $Z = 2$ structures with different Ir-Ir distances in the range from 2.6 to 3.8 Å.