

## BDTA 錯体の磁性に関する理論的研究

(阪大院理) ○谷口 岳志, 川上 貴資, 西村 洋平, 奥村 光隆, 山口 兆

《序論》 BDTA は特徴的な磁性を持つ環状 SN ラジカル的一种であり, 数年前より阿波賀グループがこれを含む様々な DA 型錯体を合成・測定し, 発表してきた. 本研究では, その中でも  $\text{Ni}(\text{mnt})_2$  との錯体 (図 1) に注目した. この物質は交互積層カラムを成し, b 軸に沿ってスタックしている. 結晶中では  $\text{BDTA}^+\text{Ni}(\text{mnt})_2^-$  のように殆どイオン結合していることが, BDTA の SN 結合長の実験的解析から報告されている. 結晶中には擬一次元的な強磁性相互作用が存在するが, 6K 以上ではそれらが反強磁性的配列を持つと報告されている [1]. さらに, 阿波賀らによって分子間のスピン配列則に関して超分子超交換相互作用が提案されている. 本研究では, DA 型錯体の電荷移動度を第一原理的に決定し, さらに磁性発現の機構を解明した.

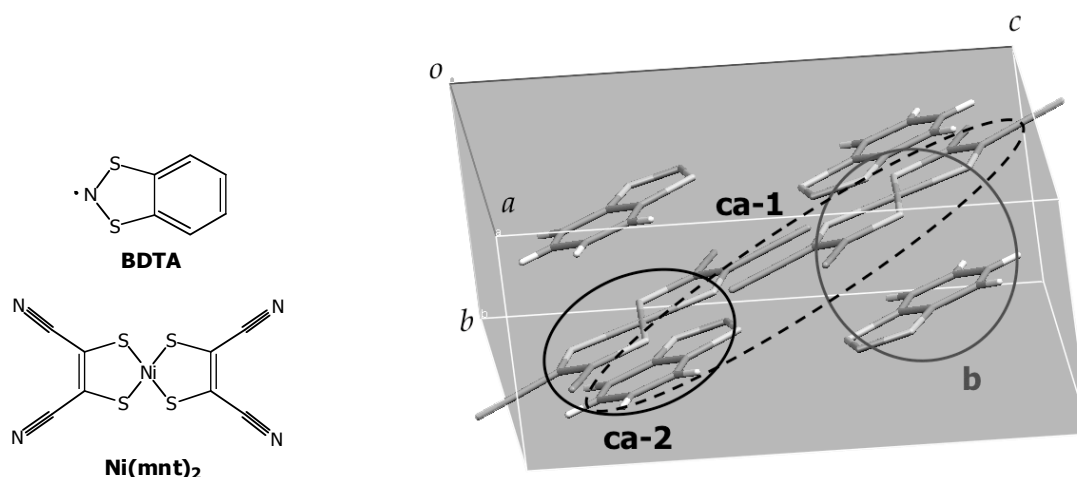


図 1 BDTA•Ni(mnt)<sub>2</sub> の分子構造 (左), および DA 型錯体のラベル (右).

《計算》座標には 175K で行われた X 線結晶構造解析の結果から, 錯体あるいは近接錯体対を切り出したものを用い, それぞれ結晶軸方向に大まかに対応するラベルを付けた (図 1). まず, ハイブリッド密度汎関数法により錯体内および錯体間の電荷移動度を決定した. 汎関数には UB3LYP を選び, ニッケルの基底関数は MIDI+p, 硫黄を除く原子には 6-31G\*, 硫黄には 6-31+G\* を充てた. 次に錯体間の磁氣的相互作用をハイゼンベルクモデルの有効交換積分 ( $J$ ) を用いて算定し, この値を用いて量子モンテカルロ法による帯磁率計算を行った. その結果を実験結果と対比し, 強磁性的な相互作用の原因を考察した. なお, 分子軌道計算には GAUSSIAN 98, 量子モンテカルロ計算には ALPS を用いた.

《結果と考察》電荷移動度の定義は、 $\text{BDTA}^+ + \text{Ni}(\text{mnt})_2^- \rightarrow \text{BDTA}^{(1-x)+} \text{Ni}(\text{mnt})_2^{(1-x)-}$ における  $x$  とする。まず DA 型錯体における電荷移動は、表 (a) のようになった。分子対としての結合が最も強いのは b だが、電荷移動は ca-1 や ca-2の方が2倍大きい。これらの平均は 0.41 で実験と大きくずれている。しかし近接分子対について見てみる (表 (b)) と、概ね平均化されて2割程度になり、これは実験結果とも充分合うようになる。また、この錯体では電荷密度と共にスピン密度も数割移動し、同符号のスピン密度が錯体全体に非局在化していた。

表 (a) DA 型錯体内の電荷移動度および結合エネルギー

	電荷移動度	$E^{\text{bind}}$ [eV]
b	0.25	2.58
ca-1	0.50	2.45
ca-2	0.48	-3.82

(b) DA 型錯体間の電荷移動度および磁氣的相互作用

	最近接 [Å]	電荷移動度	$J$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$a_2$	2.576	0.31	1.1
$b_2$	3.722	0.15	172
$c_2$	3.379	0.20	-1.5
$(\text{ca-1})_2$	3.060	0.19	0.2
$(\text{ca-2})_2$	2.576	0.20	-0.5

次に、有効交換積分値であるが、この系では DA 型錯体内に非局在化したスピン密度間の磁氣的相互作用に対応している。表 (a) の  $J$  値から、比較的大きな強磁性的相互作用が b 錯体間にあることが分かる。b 錯体には比較的大きな硫黄原子を介した分子間相互作用があるが、錯体間には無いことに注意する。その大きさから、錯体間の磁氣的相互作用の中で支配的であると言える。温度が高い領域では、この錯体系をこの相互作用による擬一次元強磁性系として見なせると推察される。また、他の方向の非常に弱い磁氣的相互作用は、実験で極低温部に現れたピークに対応する。これらのパラメータを用いて帯磁率を数値的に求めると、図 2 のようになった。特に 20K 以上の領域では実験結果と良く一致している。

ここで阿波賀らの提案したスピン配列の機構を検討してみる。DA 型錯体を超分子として捉え、その間に超交換相互作用が働いているとするモデルは、充分とは言えない。それは同符号のスピン密度が DA 型錯体内で非局在化し、BDTA が完全にスピン配列の節としての役割を果たさないからである。我々の結果では b 軸方向の強磁性相互作用が明らかにされたので、これが主たる磁性を担っていると言えよう。この b 軸方向以外に、 $\text{Ni}(\text{mnt})_2$  同士が BDTA に関係なく相互作用するという経路も考えられる。結晶から対応する部分を切り出してきて同様の計算をしたところ  $J = -0.5 \text{ cm}^{-1}$  であり、相互作用は殆ど無いことが判明した。すなわち、BDTA へ非局在化したスピン密度が重要であると言ってよい。なお、この b 軸方向の強磁性相互作用の原因については現在検討中であり、当日発表したい。

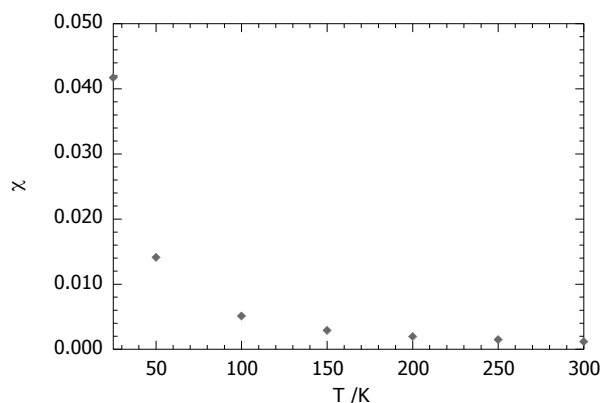


図 2 帯磁率の温度依存性 ( $J = 247 \text{ K}$ , 256 サイト, 量子モンテカルロ法)

名古屋大学 阿波賀研究室の藤田助手より貴重なご意見と本錯体の関連データを頂いたことに、心より感謝いたします。