

[FeX₄]⁻ (X = Cl, Br) 二量体モデル分子における d-d 磁氣的相互作用に関する理論的研究

(阪大院・理) 竹中麻朗, 西村洋平, 川上貴資, 北河康隆, 奥村光隆, 山口兆

1. 序

1980年代に初めて有機超伝導体が報告され、現在はさらに、伝導性と磁性が共存する磁性金属が研究されている。その代表的な構成分子の一つは、TTF (tetrathiafulvalene) 骨格を持つ有機分子である。この TTF 誘導体は、優れた電子供与性を示し、また、平面性の高い構造をもつ。TTF 骨格を基礎にして、様々な π ドナー結晶が合成されている。たとえば、BETS (bis(ethylenedithio) tetraselenafulvalene) などは、TTF 骨格を持つ代表的な有機分子である。電子供与性の TTF 誘導体と、電子授与性の対イオンにより構成され、単結晶となることが多い。BETS と Fe³⁺ の d スピンを組み合わせた κ -(BETS)₂FeX₄ (X = Cl, Br) は、極低温で超伝導状態と反強磁性状態が共存する初めての有機結晶である。この(超)伝導性は主に有機分子の2次元 π ドナー、磁性は主に金属錯体の d スピンが担っていると報告されている。これらの結晶構造は、おのおの積層した2次元の π ドナー層と2次元の磁性アニオン層により構成されている。

2. 計算

磁性を発現する要因として、有機分子と金属錯体間の π -d 磁氣的相互作用と、金属錯体二量体間の d-d 磁氣的相互作用が考えられる。本講演では、有機伝導体結晶中の d-d 磁氣的相互作用に注目して、詳細に報告する。金属錯体二量体のモデルを考え、*ab initio* 計算より、有効交換積分値 J を算出した。重要と考えられる π -d 磁氣的相互作用に関する研究結果は、別の機会に報告する。

2.1. 単量体の構造最適化

図1は、塩化鉄(III)錯体 [FeCl₄]⁻ の正四面体構造である。鉄-塩素間距離 $R_{\text{Fe-Cl}}$ について、構造最適化を行った。計算手法は、UB3LYP法を用いた。このとき、最適な基底関数を探索するため、鉄原子についてはイオン化エネルギー、塩素原子については電子親和力を、様々な基底関数に対して計算した。基底関数は、鉄原子に 6-31G、塩素原子に 6-31+G とした。構造最適化の結果、金属-配位子間距離は 2.27 Å となった。これは、文献値の 2.185 Å と比較できる。

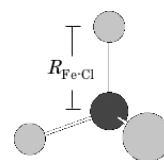


図1 塩化鉄(III)錯体

2.2. 二量体間の J 値

最適化された構造を用いて、金属錯体二量体のモデルを組み立てた。図2は、左から順に、1-1モデル、1-2モデル、1-3モデルである。1-1モデルは、一方の金属錯体をもつ塩素原子一つと、他方の金属錯体をもつ塩素原子一つが対になっていることを表す。1-2モデル、1-3モデルについても同様である。

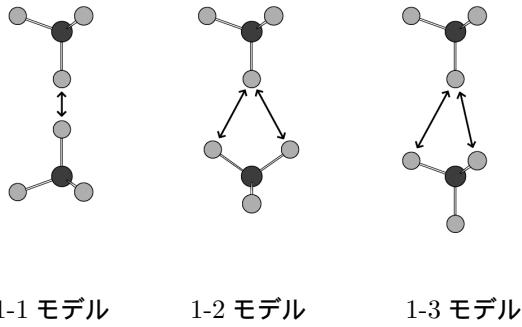


図 2 金属錯体二量体のモデル

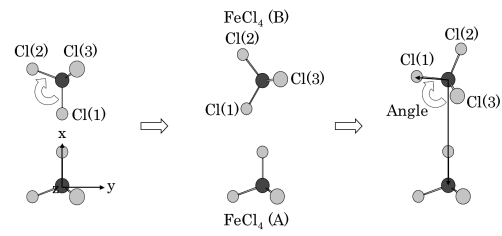


図 3 回転の様子

様々な d-d 磁氣的相互作用を検討するために、図 3 のように、 FeCl_4 (A) を固定し、 FeCl_4 (B) を z 軸周りで 10° ずつ右回転させ、 J 値を算出した。このとき、二量体の金属間距離 $\text{Fe}(\text{A})\text{-Fe}(\text{B})$ を 7.0 \AA とした。回転の結果、 J 値が 0.04 cm^{-1} をとる強磁性的な構造 (図 4) を確認した。ほとんどの配向では d-d 磁氣的相互作用は、反強磁性的となった。

つぎに、 J 値が 0.04 cm^{-1} をとる強磁性的な構造を用いて、二量体の金属間距離 $\text{Fe}(\text{A})\text{-Fe}(\text{B})$ を変化させ、 J 値を算出した。図 5 に示すように、距離を変化させた結果、金属間距離が 5.8 \AA のとき、 J 値が 0.60 cm^{-1} をとる強磁性的な構造を確認した。

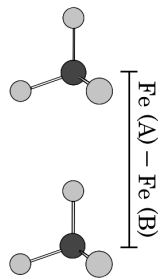


図 4 $J = 0.04 \text{ cm}^{-1}$ をとる構造

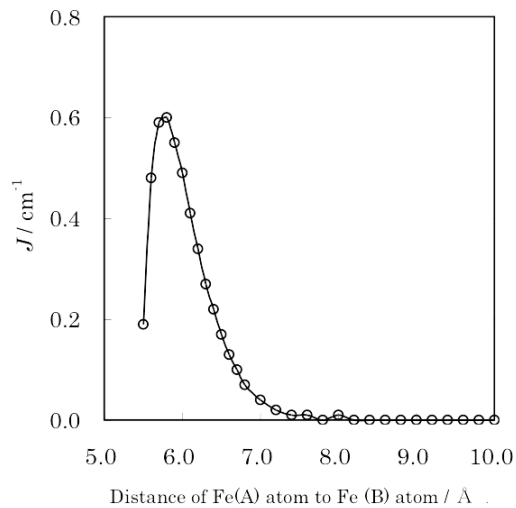


図 5 $\text{Fe}(\text{A})\text{-Fe}(\text{B})$ の距離と J 値

参考文献

- [1] 化学便覧 基礎編 改訂 3 版 (日本化学会編・丸善)