

機能性分子および遷移金属錯体の分子シミュレーション

Molecular Simulation on Functional Molecules and Transition-Metal Complexes

理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室 小松 徳太郎

背景と目的

有機導電体をはじめとする機能性分子集合体は、電子輸送現象、プロトン伝導性、磁性、光電変換、分子認識などの多彩な物性とこれらの協働現象、高い設計性を有する特異な物質群である。

有機導電体(DIETSe)₂MX₄ (M = Fe, Ga; X = Cl, Br)は、電子供与性分子である DIETSe (diiodo(ethylenedithio) tetraselenafulvalene) が分子平面をそろえてスタックした構造を含む擬一次元導電体である。図 1(b)に示すように、スタックは a 軸方向に伸びており、この方向にもっとも高い電気伝導性を示す。スタック同士は、DIETSe の Se 原子を介して弱く相互作用することで、導電層を形成している。導電層間は、図 1(a)に示すように MX₄⁻イオンで隔てられている。

(DIETSe)₂MCl₄は、擬一次元的な伝導バンドに起因するスピン密度波(SDW)転移によって、10 K 付近で金属から半導体に変化する¹⁾。また、M = Fe の場合、Fe³⁺のスピンの反強磁性転移に伴って、2.5 K で再び電気抵抗の上昇が見られる¹⁾。ハロゲンを Cl から Br に変更すると、SDW 転移は消失し、反強磁性転移温度は 7.2 K に上昇する。

このような相転移挙動は、磁気抵抗^{2,3)}、NMR⁴⁾、磁気トルク測定³⁾などで調べられてきたが、物質—構造—物性相関、特に電気伝導を担う DIETSe 上の π 電子と Fe の局在した d 電子スピンの π-d 相互作用を完全に解明するには至っていない。

(DIETSe)₂MX₄ の複雑な電気伝導挙動と磁性の起源ならびに π-d 相互作用を調べるため、第一原理バンド計算を行った。

方法

Materials Studio の CASTEP を用い、PBE 汎関数と平面波基底(カットオフエネルギー: 330 eV)、ウルトラソフト擬ポテンシャルによる DFT 計算を行った。X 線構造解析で得られた構造に水素が含まれていなかった場合、C-H 結合距離が 1.07 Å の sp³ 混成を仮定して水素を追加した。元の構造(空間群: 斜方晶系 Ibam, 対称性 D2h)には DIETSe のエチレン基にディスオーダーが含まれているため、ディスオーダーを除いて対称性を低下させたモデルで計算した。

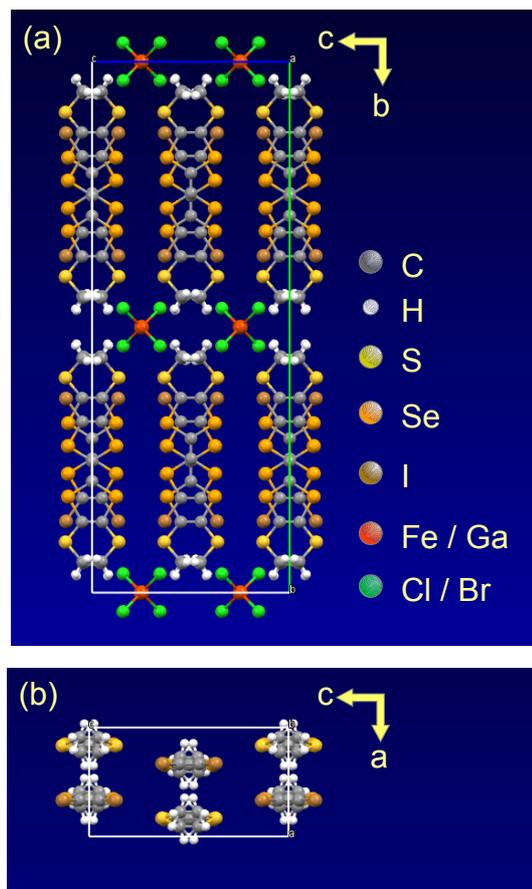


図 1 : (DIETSe)₂MX₄ (M = Fe, Ga; X = Cl, Br) の結晶構造。(a) a 軸投影図。(b) DIETSe^{0.5+} ラジカルから構成される導電層を、層に垂直方向 (b 軸方向) から見た図。

結果と考察

エチレン基のディスオーダーを除いた4通りの構造 (I2/b (C2h), Pbcn (D2h), Pccn (D2h), I222 (D2))について計算し、全エネルギーを比較した。(DIETSe)₂GaCl₄の場合、相対エネルギーはそれぞれ 1.8, 0.0, 4.4, 2.0 meVであり、Pbcn の場合が最も安定だった。エネルギー差は室温付近の熱エネルギーよりはるかに小さく、エチレン基は本質的にディスオーダーしていると考えられる。以降の計算は、空間群を Pbcn としたモデルで行った。(DIETSe)₂FeCl₄の場合、図 2(a)に見られるように、DIETSe の HOMO から主に構成される伝導バンドと、Fe の d軌道からなる狭いバンドがフェルミ準位から 0.25 eV と 0.4 eV 付近で交差し、分裂している。すなわち、d 電子と π 電子の間にある程度の相互作用があることが確認された。図 2(b)に示す凸レンズ形のフェルミ面が占める面積は、第一ブリルアンゾーンの 9%である。この値は、磁気抵抗の量子振動周期から求めた結果(10%)とほぼ一致している。

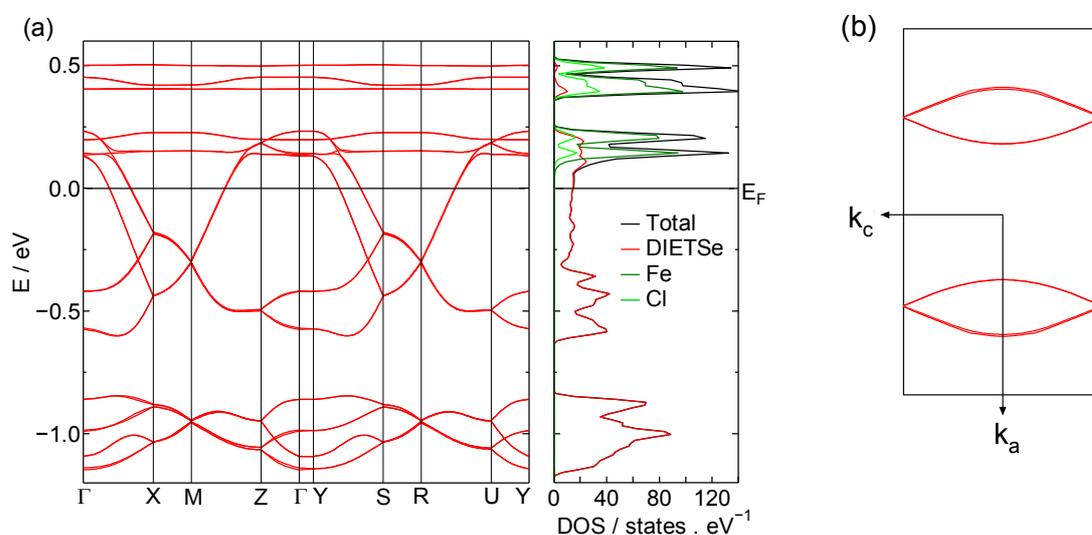


図 2: (a) (DIETSe)₂FeCl₄ のエネルギー分散 (赤線) と状態密度 (黒線)、および部分状態密度。(b) (DIETSe)₂FeCl₄ のフェルミ面 (赤線)。

参考論文

1. T. Shirahata, M. Kibune, M. Maesato, T. Kawashima, G. Saito and T. Imakubo, "New organic conductors based on dibromo- and diiodo-TSeFs with magnetic and non-magnetic MX₄ counter anions (M = Fe, Ga; X = Cl, Br)", *J. Mater. Chem.*, **16** (2006) 3381-3390.
2. M. Maesato, T. Kawashima, G. Saito, T. Shirahata, M. Kibune, and T. Imakubo, "Anomalous magnetoresistance and hidden spin canting in (DIETSe)₂MCl₄ (M = Fe, Ga)", *Phys. Rev. B* **87** (2013) 085117.
3. M. Maesato, T. Kawashima, Y. Furushima, G. Saito, H. Kitagawa, T. Shirahata, M. Kibune and T. Imakubo, "Spin-Flop Switching and Memory in a Molecular Conductor", *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 17452-17455.
4. C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura, Y. Furushima, M. Maesato, G. Saito, T. Shirahata, M. Kibune, and T. Imakubo, "Magnetic Ordering in the Organic Conductor (DIETSe)₂GaCl₄", *J. Phys.: Conf. Ser.* **150** (2009) 042124.