

遷移金属とベンゼンから成るサンドイッチクラスターの

電子状態についての理論的研究

慶大院理工 ○後藤綾美、藪下聡

aeiisst@sepia.chem.keio.ac.jp

【序】3d 中性遷移金属とベンゼンが交互に積み重なった多層サンドイッチ構造を持つクラスター(図 1)は強磁性体としての期待が持たれている¹⁾。また 3d 金属錯体の電子状態では Aufbau 原理/Hund 規則のバランスが重要で、その多様性を知ることは材料開発の可能性を考える上で有用である。本研究では遷移金属としてバナジウム、チタンを扱った。これらのクラスターの電子状態等を明らかにしたので、ここで報告する。

【計算方法】主に GAUSSIAN98、03 を用い、DFT 法により行った。

【理論と結果】

◆ V_2Bz_3 (Bz =ベンゼン)クラスター

基底関数を 6-311G**, LanI2dz, MIDI に選んだ(汎関数は B3LYP)。基底状態として一重項と三重項が考えられ²⁾、そのエネルギー差 ($\Delta^{13}E=^1E-^3E$) と電子状態を求めた。表 1 はエネルギー差の結果であり、三重項の方が安定であるが差は小さいことがわかった。図 2 は電子配置である。一重項は閉殻状態ではなく、2つの V の d_{xy} 軌道に電子が一つずつ入るジラジカル状態をとることがわかった。

次に、汎関数を BLYP、B2LYP、B3LYP に選んだ(基底関数は 6-311G**)。全てにおいて三重項が安定となったが汎関数によって $\Delta^{13}E$ の大きさは様々であり、BLYP-B3LYP-B2LYP の順で三重項が相対的に安定であった。V 原子の d_{xy} 軌道と d_{yz} 軌道の間には強い交換相互作用(K)が存在し、BLYP-B3LYP-B2LYP の順でこの K が大きく評価される傾向があることから K の大きさが三重項の相対的安定性の原因になっていることがわかった。つまり、一重項と三重項のエネルギー差は K に起因している。一重項の場合、それぞれの d_{xy} 軌道には逆向きスピンが入るため K による安定化効果は打ち消されてしまうが、三重項では同向きスピンのため K の効果が反映され安定化が起こり、ここにエネルギー差が生じる。

◆ Ti_nBz_{n+1} ($n=1\sim 3$)クラスター

基底状態として一重項と五重項が考えられる³⁾。基底関数を 6-311G** に選び(汎関数は B3LYP)、一重項、五重項状態のエネルギー差 ($\Delta^{15}E=^1E-^5E$) と電子状態を求めた。表 2 はそのエネルギー差であり、 $n=1$ では一重項が、 $n=2\sim 3$ では五重項が安定となった。このエネルギー差は V_2Bz_3 クラスターの場合に比べ非常に大きいことから、 Ti_nBz_{n+1} クラスターは強磁性体として大きな期待を持てる結果となった。図 3 は $n=2$ の一重項と五重項の電子配置である。閉殻一重項状態より、Hund の規則を満足する五重項状態が安定となることがわかった。 V_2Bz_3 クラスターと同様に、ここでも Ti 原子の d_{xy} 軌道と d_{yz} 軌道間の K の効果が重要である。一重項の場合、 d_{xy} 軌道にはスピンがないので K はないが、五重項の場合はそれがあるので、ここで安定化が起こる。

【文献】[1]K.Miyajima, *J.Am.Chem.Soc.*, 2004, **126**, 13202; [2]T.Yasuike, *J.Phys.ChemA*, 1999, **103**, 4533; [3]J.Kua, *J.Phys.Chem.A*, 2006, **110**, 11988

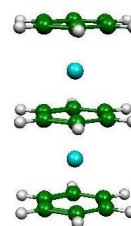
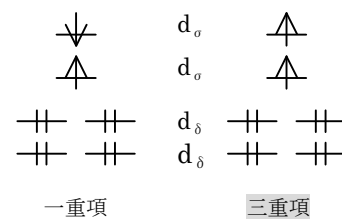


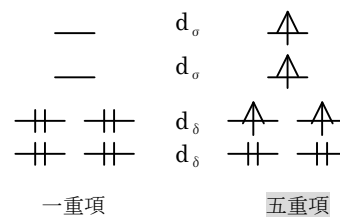
図 1 サンドイッチクラスター

表 1 $\Delta^{13}E$ (cm^{-1})

6-311G**	LanI2dz	MIDI
75.06	90.34	92.18

図 2 V_2Bz_3 の電子配置表 2 $\Delta^{15}E$ (cm^{-1})

TiBz ₂	Ti ₂ Bz ₃	Ti ₃ Bz ₄
-13070	5198	7624

図 3 Ti_2Bz_3 の電子配置