

一般化スピン軌道密度汎関数理論による

マンガンクラスターの研究

(大阪大学・極限量子センター¹, JST-CREST², 大阪大学院・理³, 理化学研究所⁴)

○ 山中 秀介^{1, 2}, 鶴飼 健史², 中田 一人³, 庄司光男³, 北河康隆³, 奥村光隆³,

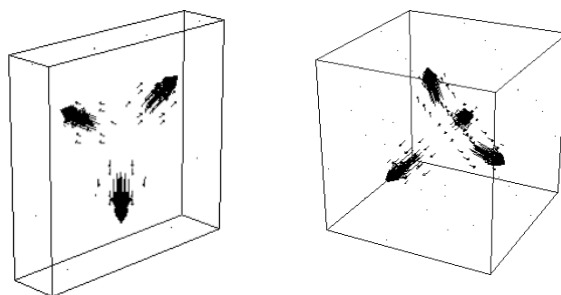
高田 俊和^{2, 4}, 山口 兆^{1, 2, 4}

【序】

遷移金属錯体や遷移金属クラスターの第一原理計算による研究は、その活性電子活性軌道の数の多さから、主に Kohn-Sham 密度汎関数理論(KS-DFT)に基づいて行われてきた。実際、DFT はほとんどの金属原子や金属イオン間化学結合の実験値(平衡核間距離、結合エネルギー等)をよく再現する事が報告されている[1]。しかしながら Mn 間の結合はその例外であり、最安定スピン状態すら実験で報告されている 1 重項($^1\Sigma_g^+$)状態[2]を再現せずほとんどの K-DFT 計算で 11 重項($^{11}\Pi_u$)状態である事が報告されてきた[1]。その局所スピン相互作用に関する KS-DFT の結果と実験の矛盾に関しては、一部の KS-DFT を用いた研究者は実験自体が気相中ではなく希ガスマトリクス中での Mn_2 を観測している事による理論計算結果からのずれの可能性を指摘していた。さらに小さいサイズのクラスター(Mn_n ; $n=2\sim 5$)に関しても高スピン状態である事が DFT 計算に基づき報告され[3]、反強磁性を示す固体のマンガン(室温下, α 相)とは異なるという点から注目されていた。しかしながら最近報告された多配置参照摂動論(CAS[14,14]PT2)による研究によりマンガン二量体の反強磁性の実験結果($^1\Sigma_g^+$ 安定性)を指示する結果が報告されている[4]。このように Mn_2 の磁性に関し、未だ DFT と実験, MRMP2 間で矛盾が残されている。マンガンクラスターの磁性に関しても、例えば Mn_5 に関し希ガスマトリクス中の ESR から高スピンが報告されている[2]一方、Stern-Gerlach 実験では原子当たりの磁化が $\mu_B \approx 0.8$ と反強磁性もしくはフェリ磁性を示唆する結果が得られるなど[5]、未だ決着がついていない。これは主としてその極めて脆弱なクラスター安定性や実験条件が原因であると考えられ、正確な理論計算に基づくアプローチが求められている。CASPT2 や MRCI のような波動関数展開を用いた純量子力学的なアプローチは、遷移金属錯体の磁性に関しより精度の高い記述を与えると考えられるがその適用範囲は二核錯体程度に限られる。そこで本研究では(i)様々な交換相関(XC)汎関数とスピン補正[6]を併用した Mn ダイマーの $^1\Sigma_g^+$, $^{11}\Sigma_u^+$, および $^{11}\Pi_u$ 状態間の相対的安定性の比較検討を行い、(ii) (i)の結果に基づき適切な汎関数を選択し Mn クラスターの磁性の議論を行う。

【結果】

まず、LDA, GGA, meta-GGA, hybrid DFT, Hartree-Fock+DFT (HF-DFT) の様々な XC 汎関数を用い、それぞれに対し、マンガン二量体の $^1\Sigma_g^+$ 、 $^1\Sigma_u^+$ 、および $^1\Pi_u$ 状態の安定性の比較を行った。結果、吟味した全ての pure DFT で $^1\Pi_u$ 状態最安定というこれまでの研究者と同様の結果を得た。しかしながら HF 成分を多く含む hybrid-DFT や HF-DFT では $^1\Sigma_g^+$ 安定となった。前者の結果は、Mn 原子で $3d_54s_2$ から $3d_64s_1$ の励起エネルギーを過小に評価する準局所近似の特徴[7]を反映したものである為 XC 汎関数の近似、特に交換項の自己相互作用誤差による artifact と判断できよう。またポテンシャルの形状では B88 を含まない hybrid DFT、HF-DFT で hump やスピン状態間の交差のない MRMP2 に類似の曲線が得られた。さらに HF-LDA 相関、HF-GGA 相関では軌道解析を用いた結合指数で 0.1 以下の極めて弱い結合(形式上の結合多重度は 5)を示し、MRMP2 の結果と合致した。この結合次数は Mn 間の化学結合が共有結合キャラクターが極めて小さいものであり、局所的相互作用は Lennard-Jones ポテンシャルのような等方的相互作用で近似できる事を含意する。この為、 D_{3h} 、 T_d といった LJ 安定構造でマンガンクラスターの最安定構造がゼロ次近似できる。



この構造はこれまでの DFT 研究による結果とおおむね合致する。これら構造で最隣接磁氣的相互作用が反強磁性であればスピンプラストレーションの取り扱いが必要となる。そこで D_{3h} 、 T_d の構造下で一般化スピン軌道(GSO)HF-LDA/GGA 計算[8]を行った所、核間距離に関わらず上図に示すような Helical spin density wave 型二次元スピン構造、Torsional spin wave 型三次元スピン構造が各々、最安定スピン構造となった。計算の詳細ならびにクラスターの構造ひずみの効果については当日発表する。

[1] 例えば、F. Furche, J. P. Perdew, J. Chem. Phys., 124, 044103 (2006).

[2] C. A. Baumann, et al., J. Phys. Chem., 78, 190 (1983); M. D. Morse, Chem Rev 86, 1049 (1986).

[3] 例えば、S. K. Nayak, P. Jena, Chem Phys Lett, 289, 473 (1998).

[4] S. Yamamoto, et al. J. Chem. Phys. 124, 124302 (2006).

[5] M. B. Knickelbein, Phys Rev B 70, 014424 (2004).

[6] S. Yamanaka et al. J. Magn. Magn. Mater 310 492 (2007); Int J Quantum Chem in press.

[7] P. H. Philipsen, E. J. Baerends, Phys. Rev. B 54, 5326 (1996).

[8] S. Yamanaka, D. Yamaki, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, N. Suzuki, K. Yamaguchi, Int. J. Quantum Chem. 80, 664 (2000).