

3 三重項分子の磁化率計算における相対論効果

(首都大院・理工¹, 阪市大院・理², JST-CREST³)
吉澤輝高¹, 豊田和男², 本田康^{1,3}, 波田雅彦^{1,3}

【序】 分子中の個々の電子スピンは、スピン - 軌道(SO)相互作用や2電子スピン - スピン磁気双極子(2SSd)相互作用によって空間軌道や他のスピンと結合し、種々の磁氣的分子物性を発現する。低温では交流磁場に対して全電子スピンのように振る舞う分子も存在する。このような分子を化学的に解析、設計するためには、分子中の磁気相互作用を量子化学的に扱う高精度な基礎理論の構築が望まれる。我々はSO項と2SSd項を含めて分子磁化率を計算し、3重項分子(O_2 , S_2 , Se_2 , Te_2)の分子磁化率におけるこれらの効果の特徴を検討した。

【結果】 表1に3重項分子(O_2 , S_2 , Se_2 , Te_2)の計算結果を示す。分子磁化率 $\xi(\text{total})$ は、電子密度の second moment (r^2 期待値)に対応する反磁性項 $\xi(\text{dia})$ と、電子の磁場応答である常磁性項 $\xi(\text{para})$ の和として計算される。数値は磁化率テンソルの等方性項を載せた。NR は非相対論計算、SF は spin-free な 2 次 Douglas-Kroll-Hess 法、SF+1SO は SF に 1 電子 SO 項を加えた計算、SF+1SO+2SSd は更に Breit-Pauli 型 2SSd 項を加えた計算である。括弧内の値は、各計算値から NR の値を引いた値、即ち相対論効果を示す。

反磁性項は、重原子分子になるに従い SF 項の効果が増大する。これは、分子の電子密度分布が SF 項の補正により小さくなるためである。一方、1SO 項及び 2SSd 項は反磁性項にほとんど影響しない。即ち、1SO と 2SSd 項は基底状態の電子密度分布に殆ど影響しないことを示している。

常磁性項は、重原子分子になるにつれて、SF 項だけでなく、1SO 項によって大きな影響を受ける。これは、1SO 相互作用によって、非相対論では禁制であった一重項励起状態が許容となり、低エネルギー領域に存在する一重項状態が磁場応答に寄与したからである。また、2SSd 相互作用は重原子分子になるにつれて常磁性項に影響を与え、その値を減少させる。2SSd 相互作用は 1SO 項と異なり核電荷に比例する量ではないが、重原子分子になるにつれて寄与が大きくなることが確認された。

3重項分子と比較するため、表2には閉殻分子(SeH_2 , TeH_2)の分子磁化率の計算結果を示した。これらの閉殻分子では、反磁性項は SF 項のみから影響を受け、1SO 項と 2SSd 項の効果は生じない。また常磁性項は、SF 項だけでなく、1SO 項と 2SSd 項の影響も受けるが、その効果は反磁性項の SF 効果よりも小さい。つまり、閉殻分子の磁化率の相対論効果は主として反磁性項に影響を与える。これは3重項分子とは逆の傾向である。さらに、閉殻分子の常磁性項におけるスカラー効果は、3重項分子と異なり、その値を減少させるが、1SO 項と 2SSd 項の効果は3重項分子と同じ傾向である。

表 1. 3 重項分子における分子磁化率 ($\times 10^{-30} \text{JT}^{-2}$) の計算結果

Molecule	Method	$\xi(\text{dia})$	$\xi(\text{para})$	$\xi(\text{total})$	Exptl. ^a
O ₂	NR	-572.0	394.6	-177.4	-176
16 電子	SF	-571.8(+0.2)	395.2(+0.6)	-176.6(+0.8)	
	SF+1SO	-571.8(+0.2)	395.3(+0.7)	-176.5(+0.9)	
	SF+1SO+2SSd	-571.8(+0.2)	395.2(+0.6)	-176.6(+0.8)	
S ₂	NR	-3431.7	2351.7	-1080	
32 電子	SF	-3430.1(+1.6)	2354.3(+2.6)	-1075.8(+4.2)	
	SF+1SO	-3430.1(+1.6)	2355.5(+3.8)	-1074.6(+5.4)	
	SF+1SO+2SSd	-3430.1(+1.6)	2355.0(+3.3)	-1075.1(+4.9)	
Se ₂	NR	-8534.8	3288.1	-5246.7	
68 電子	SF	-8523.1(+11.7)	3309.6(+21.5)	-5213.5(+33.2)	
	SF+1SO	-8522.8(+12.0)	3345.7(+57.6)	-5177.1(+69.6)	
	SF+1SO+2SSd	-8522.8(+12.0)	3326.6(+38.5)	-5196.2(+50.5)	
Te ₂	NR	-17571.1	5259.8	-12311.3	
104 電子	SF	-17530.8(+40.3)	5358.4(+98.6)	-12172.4(+138.9)	
	SF+1SO				
	SF+1SO+2SSd				

^a H. Kling *et al.*, J Chem Phys **78**, 4309, (1983)

は Generalized Unrestricted Hartree-Fock 法での SCF が収束しなかったことを示す。

表 2. 閉殻分子における分子磁化率 ($\times 10^{-30} \text{JT}^{-2}$) の計算結果

Molecule	Method	$\xi(\text{dia})$	$\xi(\text{para})$	$\xi(\text{total})$
SeH ₂	NR	-778.5	157.5	-621.0
36 電子	SF	-773.4(+5.1)	157.0(-0.5)	-616.4(+4.6)
	SF+1SO	-773.4(+5.1)	157.8(+0.3)	-615.6(+5.4)
	SF+1SO+2SSd	-773.4(+5.1)	157.7(+0.2)	-615.7(+5.3)
TeH ₂	NR	-1136.3	241.8	-894.5
54 電子	SF	-1118.6(+17.7)	238.6(-3.2)	-880.0(+14.5)
	SF+1SO	-1118.7(+17.6)	244.4(+2.6)	-874.3(+20.2)
	SF+1SO+2SSd	-1118.7(+17.6)	243.4(+1.6)	-875.3(19.2)