

3 重項分子の分子磁化率計算における

相対論効果及び電子相関効果の検討

(首都大院・理工¹, JST-CREST²) ○吉澤輝高¹, 波田雅彦^{1,2}

【序】1993年に報告された単分子磁石内では個々の電子スピンの軌道(SO)相互作用及びスピン-スピン磁気双極子(SS)相互作用によって軌道角運動量や他の電子スピンの結合しているため、その結果生じた全電子スピンはある温度以下では交流磁場に追従できなくなり、この分子の交流磁化率を測定すると虚数成分が現れる。このような磁性分子の磁氣的性質を化学的に解析し、磁氣的機能性をもつ分子を設計するためには、分子中の磁気相互作用を高次相対論法により扱う高精度な量子化学理論の構築が望まれる。

既に重元素を含む分子の核磁気遮蔽定数(NMR)、核スピン-スピン結合(SSC)、電子gテンソル、分極率などに関しては多くの相対論的量子化学計算がこれまでに報告されてきた。一方、分子磁化率(直流磁化率のいわゆる温度に依存しない部分)の相対論的計算は極めて少ない。この理由として、(1) NMRやSSCとは異なり、核付近の正確な電子状態を記述する必要がないために相対論効果が小さいと予想される、(2) 外部磁場を記述するベクトルポテンシャルのgauge原点の取扱いが複雑である、(3) 分子磁化率(等方成分)の実験精度が良くないことが考えられる。

我々は実験値の存在する閉殻系原子及び分子の分子磁化率を高次相対論(2次 Douglas-Kroll-Hess(DKH2)法)と電子相関(2次 Generalized Unrestricted Møller-Plesset(GUMP2)法)を考慮して計算した[T. Yoshizawa, M. Hada, Chem. Phys. Lett. 458, 223, (2008)]。本研究では、我々の最終的な計算対象である大きなサイズの磁性(多重項)分子の計算の第一段階として、小さいサイズの閉殻系分子(3重項分子; NX(X=F, Cl, Br, F), XH(X=N, P, As, Sb), O₂, S₂)の分子磁化率を同様に計算し、閉殻分子の結果との違いを検討する。

【結果】表1に3重項分子NX(X=F, Cl, Br, F)の等方性分子磁化率の結果を示す。相対論効果を詳細に検討するために、我々は次の4つのレベルのハミルトニアンを設定した。

[1] 非相対論	→ NR
[2] 運動量補正項+Darwin項	→ DKH2(V)SF
[3] 運動量補正項+Darwin項+SO相互作用	→ DKH2(V)
[4] 運動量補正項+Darwin項+SO相互作用+PC項	→ DKH2(V+A)

ここでPC(picture-change)項とは、スカラーポテンシャルVだけでなくベクトルポテンシャル \mathbf{A} もDKH2変換して得た外部磁場との相互作用を記述する項のことである。つまり、[1]~[3]までは非相対論的演算子で外部磁場とのZeeman相互作用を計算する。分子磁化率は反磁性(dia)項と常磁性(para)項の和(total)として得られる。表1のPCE(picture-change effect)は上の[3]と[4]の結果の差を表し、 Δ MP2はGUMP2法によりSCF法の値に対して補正された値を示す。

分子の磁化率計算では、ベクトルポテンシャル \mathbf{A} のgauge原点依存が顕著に現れる。そこで元の基底関数 $\{\chi\}$ に、 $\{\mathbf{r}\chi\}$ と $\{r_u\chi\}$ を追加してgauge原点依存を消すSugimotoらの方法[J. Chem. Phys. 102, 285, (1994)]を採用した。元の基底関数にはwell-tempered basis setを用いた。比較のためにGaussian03で計算したgauge invariant atomic orbital(GIAO)法の結果(NR-GIAO)を載せた。

表 1. 3 重項分子 NX (X=F, Cl, Br, F)の等方性分子磁化率($\times 10^{-30}\text{JT}^{-2}$)の計算結果

molecule	method	dia	para	total	PCE	ΔMP2
NF	NR-GIAO	-619.8	426.0	-193.9		
	NR	-865.7	671.6	-194.1		
	DKH2(V)SF	-865.4	672.0	-193.5		
	DKH2(V)	-865.4	672.0	-193.4		
	DKH2(V+A)	-856.1	671.2	-184.8	8.6	
	MP2/NR	-873.8	685.6	-188.2		5.9
	MP2/DKH2(V+A)	-863.2	685.4	-177.9		7.0
NCl	NR-GIAO	-1136.3	787.5	-348.8		
	NR	-1392.6	1043.3	-349.2		
	DKH2(V)SF	-1391.7	1044.0	-347.7		
	DKH2(V)	-1391.7	1044.2	-347.5		
	DKH2(V+A)	-1373.9	1043.0	-330.9	16.7	
	MP2/NR	-1396.2	1060.9	-335.2		14.0
	MP2/DKH2(V+A)	-1376.2	1060.7	-315.5		15.4
NBr	NR-GIAO	-1578.8	1097.3	-481.6		
	NR	-1756.4	1274.9	-481.5		
	DKH2(V)SF	-1750.5	1274.2	-476.4		
	DKH2(V)	-1750.7	1276.1	-474.6		
	DKH2(V+A)	-1712.9	1274.7	-438.2	36.4	
NI	NR-GIAO	-2181.3	1490.9	-690.3		
	NR	-2336.0	1645.0	-691.0		
	DKH2(V)SF	-2316.6	1637.3	-679.3		
	DKH2(V)	-2317.1	1652.4	-664.7		
	DKH2(V+A)	-2256.8	1650.7	-606.1	58.6	

まず、以前我々が計算した閉殻分子（14 族から 17 族までの水素化物）との相対論効果における類似点を述べる。相対論効果は予想通り重原子分子になるにつれて大きくなる。NBr と NI の dia 項は DKH2(V)SF のスピンプリー相対論効果により値が減少する。これは電子雲の収縮に関係づけられる。DKH2(V)で SO 相互作用を考慮しても dia 項には影響はない。DKH2(V+A)で PC 効果を考慮すると、dia 項の値は大きく減少する。この大きな PC 効果は重原子の NMR の計算においても報告されている。NI の para 項はスピンプリー相対論効果で減少する。これは基底状態と励起状態のエネルギー差の拡大に関係づけられ、静分極率の相対論的計算でもよく見られる。SO 相互作用を考慮すると para 項は増加する。これは励起 1 重項状態との混合で説明される。

閉殻分子と異なる点は、para 項の PC 効果であると考えている。実際に NBr と NI ではわずかであるが para 項の値は DKH2(V)と DKH2(V+A)で異なる。この差は閉殻分子ではほとんど現れなかった。これはスピン Zeeman 相互作用の PC 効果のためと考えている。しかし、別の 3 重項分子系列 XH (X=N, P, As, Sb)ではこの para 項の効果はほぼ現れない。また、3 重項分子 S_2 は重原子分子ではないが DKH2(V+A)で得られた para 項の値 $1519.6 \times 10^{-30}\text{JT}^{-2}$ の内この PC 効果は $5.4 \times 10^{-30}\text{JT}^{-2}$ にもなった。電子 g テンソルはスピン Zeeman 相互作用に相対論的寄与を含める物性値であるが、 S_2 、NBr 及び NI のその寄与(Δg_{\perp})は実験で測定されそれぞれ 14.5、19.3、31.0 ppt となる。従って、この傾向からは S_2 の大きな PC 効果は説明できない。恐らく励起状態との混合も関わっているのだと考えている。最後に 3 重項分子の電子相関効果を述べると、相関効果は O_2 以外の本研究の分子の磁化率の値を減少させた。なお、14~17 族までの水素化物では磁化率の値を増加させた。