

## 相対論的電子相関法によるゼロ磁場分裂定数の計算

(理研)○吉澤輝高, 中嶋隆人

【序】ゼロ磁場分裂定数  $\mathbf{D}$  は、3 以上のスピン多重度  $2S+1$  をもつ磁性体に対して、その磁性体の磁氣的異方性を知るのに適した物性値である。単分子磁石のように分子 1 つで興味深い磁氣的性質をもつ分子が近年発見されたこともあり、ゼロ磁場分裂定数の量子化学的計算法が近年いくつか報告されている[1-5]。

ゼロ磁場分裂定数  $\mathbf{D}$  はスピンハミルトニアン の概念の中で定義されるテンソルであるので、分極率、分子磁化率、核磁気遮蔽定数、スピン-スピン結合定数などのように全電子エネルギーを外場などの量で直接的に微分して得るテンソルとは計算の仕方が本来異なる。Neese らは、Spin-orbit (SO) 相互作用から導かれる  $\mathbf{D}$  テンソルの成分を次のように定式化した[1]。

$$D_{KL}^{\text{SO}} = D_{KL}^{\text{SO}(0)} + D_{KL}^{\text{SO}(-1)} + D_{KL}^{\text{SO}(+1)}, \quad (K, L = x, y, z) \quad (1)$$

$$D_{KL}^{\text{SO}(0)} = -\frac{1}{S^2} \sum_{b(S_b=S)} \frac{\langle 0^{SS} | \sum_i h_i^{K,\text{SO}} s_{i,0} | b^{SS} \rangle \langle b^{SS} | \sum_i h_i^{L,\text{SO}} s_{i,0} | 0^{SS} \rangle}{E_b - E_0} \quad (2)$$

$$D_{KL}^{\text{SO}(-1)} = -\frac{1}{S(2S-1)} \sum_{b(S_b=S-1)} \frac{\langle 0^{SS} | \sum_i h_i^{K,\text{SO}} s_{i,+1} | b^{S-1S-1} \rangle \langle b^{S-1S-1} | \sum_i h_i^{L,\text{SO}} s_{i,-1} | 0^{SS} \rangle}{E_b - E_0} \quad (3)$$

$$D_{KL}^{\text{SO}(+1)} = -\frac{1}{(S+1)(2S+1)} \sum_{b(S_b=S+1)} \frac{\langle 0^{SS} | \sum_i h_i^{K,\text{SO}} s_{i,-1} | b^{S+1S+1} \rangle \langle b^{S+1S+1} | \sum_i h_i^{L,\text{SO}} s_{i,+1} | 0^{SS} \rangle}{E_b - E_0} \quad (4)$$

これらの式を用いた多配置電子相関計算は、最も信頼できる計算法である[5]。しかしながら、単分子磁石のような大きな系の取り扱いにはやや不向きである。

$\mathbf{D}$  テンソルに対する SO の寄与を最も容易に計算できる方法は、Pederson と Khanna により開発された pure-DFT を用いる以下の方法 (PK 法) である[2,3]。

$$D_{KL}^{\text{SO}} = \frac{1}{4S^2} \left[ \begin{aligned} & + \sum_i^{\text{Occ}(\alpha)} \sum_a^{\text{Vir}(\alpha)} \frac{\langle \varphi_i^\alpha | h_K^{\text{SO}} | \varphi_a^\alpha \rangle \langle \varphi_a^\alpha | h_L^{\text{SO}} | \varphi_i^\alpha \rangle}{\varepsilon_i^\alpha - \varepsilon_a^\alpha} + \sum_i^{\text{Occ}(\beta)} \sum_a^{\text{Vir}(\beta)} \frac{\langle \varphi_i^\beta | h_K^{\text{SO}} | \varphi_a^\beta \rangle \langle \varphi_a^\beta | h_L^{\text{SO}} | \varphi_i^\beta \rangle}{\varepsilon_i^\beta - \varepsilon_a^\beta} \\ & - \sum_i^{\text{Occ}(\alpha)} \sum_a^{\text{Vir}(\beta)} \frac{\langle \varphi_i^\alpha | h_K^{\text{SO}} | \varphi_a^\beta \rangle \langle \varphi_a^\beta | h_L^{\text{SO}} | \varphi_i^\alpha \rangle}{\varepsilon_i^\alpha - \varepsilon_a^\beta} - \sum_i^{\text{Occ}(\beta)} \sum_a^{\text{Vir}(\alpha)} \frac{\langle \varphi_i^\beta | h_K^{\text{SO}} | \varphi_a^\alpha \rangle \langle \varphi_a^\alpha | h_L^{\text{SO}} | \varphi_i^\beta \rangle}{\varepsilon_i^\beta - \varepsilon_a^\alpha} \end{aligned} \right] \quad (5)$$

PK 法は単分子磁石の  $D$  値 ( $D = D_{zz} - (D_{xx} + D_{yy})/2$ ) を良く再現できることが報告されている[6]。しかしながら、Reviakine らは 3 重項 2 原子分子 SeS, Se<sub>2</sub> などの  $D$  値は PK 法ではその約半分の値しか算出できないことを示した[3]。また、Reviakine らは  $D$  値をスピン状態間の全電子エネルギー差 (以下エネルギー差法) から直接的に計算した。この方法で彼らは hybrid-DFT 及び Douglas-Kroll-Hess (DKH)法を利用したが、やはり計算値は実験値のほぼ半分にしかならなかった[3]。Wüllen は磁氣的異方性エネルギーを  $\Delta E = DS^2$  ではなく  $\Delta E = DS(S-1/2)$  とすることで PK 法におけるこの問題の解決案を提示した[7]。

一方、Neese は、SO 相互作用を摂動とした Coupled-Perturbed (CP)方程式を解くことにより **D** テンソルを得る方法を提案した[4]。

$$D_{KL}^{\text{SO}(0)} = \frac{-1}{4S^2} \sum_{\mu,\nu} (\mu|h_K^{\text{SO}}|\nu) \left( \sum_{i_\alpha, a_\alpha} U_{a_\alpha i_\alpha}^{(0)L} C_{\mu i}^\alpha C_{\nu a}^\alpha + \sum_{i_\beta, a_\beta} U_{a_\beta i_\beta}^{(0)L} C_{\mu i}^\beta C_{\nu a}^\beta \right) \quad (6)$$

$$D_{KL}^{\text{SO}(-1)} = \frac{1}{2S(2S-1)} \sum_{\mu,\nu} (\mu|h_K^{\text{SO}}|\nu) \left( \sum_{i_\alpha, a_\beta} U_{a_\beta i_\alpha}^{(-1)L} C_{\mu i}^\alpha C_{\nu a}^\beta + \sum_{i_\beta, a_\alpha} U_{a_\alpha i_\beta}^{(-1)L} C_{\mu a}^\alpha C_{\nu i}^\beta \right) \quad (7)$$

$$D_{KL}^{\text{SO}(+1)} = \frac{1}{2(S+1)(2S+1)} \sum_{\mu,\nu} (\mu|h_K^{\text{SO}}|\nu) \left( \sum_{i_\alpha, a_\beta} U_{a_\beta i_\alpha}^{(+1)L} C_{\mu a}^\beta C_{\nu i}^\alpha + \sum_{i_\beta, a_\alpha} U_{a_\alpha i_\beta}^{(+1)L} C_{\mu i}^\beta C_{\nu a}^\alpha \right) \quad (8)$$

この CP 法は 3 重項 2 原子分子 SeS, Se<sub>2</sub> などの *D* 値を非常によく再現した。CP 法と PK 法の違いは、**D** テンソルを計算する際に、Hartree-Fock (HF) 交換項を含められるか含められないか、及び係数 (1/4S<sup>2</sup> など) にある[4]。しかしながら、CP 法では、多くの CP 方程式を解かねばならず、計算上安価な方法とは言えない。また CP 方程式の導出には、摂動論上分かり難い部分もある。

【方法・結果】まず、我々は 2 次 Møller-Plesset (MP2) 摂動論を用いた Reviakine らのエネルギー差法により 3 重項 2 原子分子の *D* 値を計算した (Table 1)。基底関数は aug-cc-pVTZ レベルである。

Table 1. *D* values (cm<sup>-1</sup>) for triplet diatomics.

	HF	MP2	B3LYP <sup>a</sup>	Expt.
AsH	39.1	49.8	—	117.7
AsF	47.4	59.8	—	138.7
SeS	25.5	99.0	80.1	205.0
Se <sub>2</sub>	104.5	203.9	217.4	510.0
Te <sub>2</sub>	346.2	906.3	1085.6	1975.0

<sup>a</sup> Ref. [3]

Table 2. *D* values (cm<sup>-1</sup>) for triplet diatomics.

	HF	MP2	CP(B3LYP) <sup>a</sup>	Expt.
AsH	114.2	132.9	147.7	117.7
AsF	107.1	127.9	159.0	138.7
SeS	112.6	191.7	171.5	205.0
Se <sub>2</sub>	255.3	485.5	488.5	510.0
Te <sub>2</sub>	832.8	2383.3	—	1975.0

<sup>a</sup> Ref. [4]

次に、次式により *D* 値を算出した (Table 2)。(スピン-スピン項  $D_{KL}^{\text{SS}}$  はとりあえず無視した。)

$$D_{KL}^{\text{SO}} = \frac{-1}{2S^2} \sum_{\mu,\nu} \left( H_{\mu\nu,K}^{\alpha\alpha} D_{\mu\nu,L}^{(0)\alpha\alpha} + H_{\mu\nu,K}^{\beta\beta} D_{\mu\nu,L}^{(0)\beta\beta} \right) + \left\{ \frac{1}{S(2S-1)} + \frac{1}{(S+1)(2S+1)} \right\} \sum_{\mu,\nu} \left( H_{\mu\nu,K}^{\beta\alpha} D_{\mu\nu,L}^{(+1)\beta\alpha} + H_{\mu\nu,K}^{\alpha\beta} D_{\mu\nu,L}^{(-1)\alpha\beta} + \tilde{F}_{\mu\nu,K}^{\beta\alpha} D_{\mu\nu,L}^{(+1)\beta\alpha} + \tilde{F}_{\mu\nu,K}^{\alpha\beta} D_{\mu\nu,L}^{(-1)\alpha\beta} \right)$$

ここで  $H_{\mu\nu,K}^{\omega\omega'}$  は AO 基底の SO 積分、 $D_{\mu\nu,L}^{(\sigma)\omega\omega'}$  はスピン量子化軸  $\sigma$  の 1 次密度行列、 $\tilde{F}_{\mu\nu,K}^{\omega\omega'}$  は Fock 行列の交換項部分である。MP2 法への拡張は、MP2 の 1 次密度行列の使用によりなされた。その際、上式で Fock 行列項の部分は除いた。この方法は係数の付け方が CP 法とは異なっている。

[1] F. Neese, E. I. Solomon Inorg. Chem. 37, 6568, (1998) [2] M. R. Pederson, S. N. Khanna Phys. Rev. B 60, 9566, (1999) [3] R. Reviakine et al. J. Chem. Phys. 125, 054110, (2006) [4] F. Neese J. Chem. Phys. 127, 164112, (2007) [5] K. Sugisaki et al. Chem. Phys. Lett. 477, 369, (2009) [6] Kortus, J. Compt Rend Chim 10, 65, (2007) [7] C. van Wüllen J. Chem. Phys. 130, 194109, (2009)