

(<sup>1</sup>阪市大院理・<sup>2</sup>阪大院基礎工) ○杉崎研司<sup>1</sup>・豊田和男<sup>1</sup>・佐藤和信<sup>1</sup>・塩見大輔<sup>1</sup>・北川勝浩<sup>2</sup>・工位武治<sup>1</sup>Analysis of the Pederson–Khanna DFT method for the calculations of the spin-orbit  
term of zero-field splitting tensors(<sup>1</sup>Osaka City University, <sup>2</sup>Osaka University) ○Kenji Sugisaki,<sup>1</sup> Kazuo Toyota,<sup>1</sup> Kazunobu Sato,<sup>1</sup> Daisuke Shiomi,<sup>1</sup> Masahiro Kitagawa<sup>2</sup> and Takeji Takui<sup>1</sup>

【序】三重項以上のスピン多重度を持つ分子系の電子スピン構造を特徴づける物理量である零磁場分裂テンソル( $\mathbf{D}$  テンソル)の第一原理計算が近年注目されている。非相対論的 Schrödinger 方程式から出発する摂動論では、スピン–スピン双極子項( $\mathbf{D}^{\text{SS}}$  テンソル)とスピン軌道項( $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソル)がそれぞれ摂動一次および二次の項として現れる。我々は、 $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソルの高精度計算手法として、ハイブリッド CASSCF/MRMP2 法を提案し、様々な分子系に適用してきた[1]。本手法により、有機高スピン分子の  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソルの定量計算が可能となったが、単分子磁石など、大きな分子系の  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソル計算には、CASSCF 法などの多配置理論よりも DFT 法の方が計算量の観点から適していると考えられる。

DFT 法による  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソル計算法は、Pederson–Khanna (PK)法[2]、quasi-restricted orbital (QRO)法[3]、coupled perturb (CP)法[4]の3手法が知られているが、このうち最も頻繁に用いられ、実験値とよい一致を示す傾向があるのは PK 法である。しかし、PK 法が高精度 ab initio 法と大きく異なる  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソルを与える分子系も幾つか報告されている[5]。その原因について、DFT 法ではスピン反転を伴う励起の記述が不正確であると指摘している論文はあるが[6]、具体的にどの軌道からどの軌道への励起が  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソルに大きく寄与するかなど、詳細な解析は行われてこなかった。今回我々は、軌道対の電子占有数に基づく軌道領域分割による解析法を提案し、 $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソル計算における PK 法の振舞いについて議論する。

【Pederson–Khanna 法】 PK 法の解式は、以下の形である。

$$D_{\kappa\lambda}^{\text{SO}} = \frac{1}{4S^2} \sum_{i\alpha}^{\text{occ}} \sum_{a\alpha}^{\text{vir}} \frac{\langle \varphi_{i\alpha} | h^\kappa | \varphi_{a\alpha} \rangle \langle \varphi_{a\alpha} | h^\lambda | \varphi_{i\alpha} \rangle}{\varepsilon_{a\alpha} - \varepsilon_{i\alpha}} + \frac{1}{4S^2} \sum_{i\beta}^{\text{occ}} \sum_{a\beta}^{\text{vir}} \frac{\langle \varphi_{i\beta} | h^\kappa | \varphi_{a\beta} \rangle \langle \varphi_{a\beta} | h^\lambda | \varphi_{i\beta} \rangle}{\varepsilon_{a\beta} - \varepsilon_{i\beta}} \\ - \frac{1}{4S^2} \sum_{i\alpha}^{\text{occ}} \sum_{a\beta}^{\text{vir}} \frac{\langle \varphi_{i\alpha} | h^\kappa | \varphi_{a\beta} \rangle \langle \varphi_{a\beta} | h^\lambda | \varphi_{i\alpha} \rangle}{\varepsilon_{a\beta} - \varepsilon_{i\alpha}} - \frac{1}{4S^2} \sum_{i\beta}^{\text{occ}} \sum_{a\alpha}^{\text{vir}} \frac{\langle \varphi_{i\beta} | h^\kappa | \varphi_{a\alpha} \rangle \langle \varphi_{a\alpha} | h^\lambda | \varphi_{i\beta} \rangle}{\varepsilon_{a\alpha} - \varepsilon_{i\beta}} \quad (1)$$

ここで、 $h$  はスピン軌道ハミルトニアン<sup>1</sup>の空間部分、 $\varphi$  は分子軌道、 $\varepsilon$  は軌道エネルギーである。(1)式により計算した  $D^{\text{SO}}$  値( $D = D_{\text{ZZ}} - (D_{\text{XX}} + D_{\text{YY}})/2$ )は、 $\text{S}_2$ ,  $\text{Se}_2$  などでは実験値の半分程度と過小評価するが、van Wüllen は、電子スピンの量子性を考慮し、 $\hat{S}_x$  と  $\hat{S}_z$  が交換しないことから、(1)式の各項の前係数に  $1/S^2$  の代わりに  $1/S(S-1/2)$  を用いることで改善がされると報告している[7]。これまで、PK 法による  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソルの解析は、(1)式の各項で部分和をとるものが主流であった。しかし、例えば SOMO から空軌道への励起を考えると、 $\alpha \rightarrow \alpha$  と  $\alpha \rightarrow \beta$  というスピン配置が可能であり、 $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソルには逆符号で寄与する。すなわち、もしも空軌道が、 $\alpha$  軌道と  $\beta$  軌道で空間分布と軌道エネルギーが一致していれば、SOMO から空軌道への励起の寄与は完全に打ち消しあう。従来のスピン配置に基づく解析は、このような本来打ち消しあいが起こる配置を分けて部分和を取っているため、各項から見掛け上大きな  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソルの寄与が出てくる。例として、Table 1 に  $\text{S}_2$  分子の  $1^3\Sigma_g^-$  基底状態の  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソル解析結果(UBOP/cc-pVTZ level, van Wüllen

の提案した前係数を使用)を示す。なお、実験値は  $D^{\text{SO}} = 23.6 \text{ cm}^{-1}$  である。

**【軌道対の占有数に基づく軌道領域分割解析法】** まず、Kohn–Sham 分子軌道において、 $\alpha$ 軌道と $\beta$ 軌道で最も重なり積分の大きなペアを軌道対として定義し、軌道対の電子占有数が 2, 1, 0 の領域を、それぞれ二電子占有領域(doubly occupied region: DOR)、一電子占有領域(singly occupied region: SOR)、非占有領域(unoccupied region: UOR)とし(Figure 1)、例えば SOR から UOR への励起(あるいは軌道対から軌道対への励起)について部分和をとることで解析を行う。各領域間の励起で許容されるスピン配置は Table 2 にまとめた。Table 3 には、Table 1 と同じ  $\text{S}_2$  分子の  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソルの、軌道領域分割による解析結果を示す。Table 1 で見られたような、見掛け上大きな  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソルへの寄与は見られず、SOR から SOR への励起が  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソルに主に寄与していることが一目瞭然であり、これは full valence SOS-CASSCF/def2-TZVPP による計算結果[1]とも一致している。当日は、Figure 2 に示す、PK 法が ab initio 法と異なる  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソルを与えた系の  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソル解析や、PK 法における交換相関汎関数依存性および基底関数依存性についても議論する。

**Table 1.**  $\text{S}_2$  分子の従来法による  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソル主値の解析結果

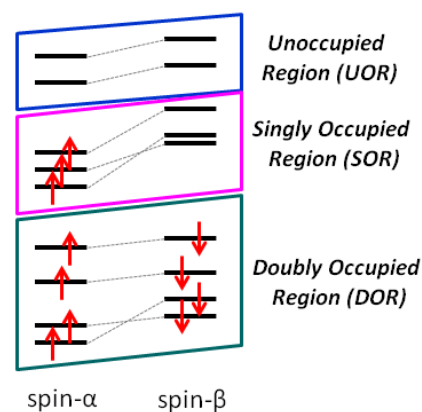
	$D^{\text{SO}}_{xx}/\text{cm}^{-1}$	$D^{\text{SO}}_{yy}/\text{cm}^{-1}$	$D^{\text{SO}}_{zz}/\text{cm}^{-1}$
$\alpha \rightarrow \alpha$	-30.42796	-29.33822	-20.04893
$\beta \rightarrow \beta$	-29.16052	-28.10046	-20.39088
$\alpha \rightarrow \beta$	33.93117	32.86437	47.74227
$\beta \rightarrow \alpha$	25.14973	24.06664	17.90904
<b>Total</b>	<b>-0.50758</b>	<b>-0.50767</b>	<b>25.21150</b>

**Table 2.** 軌道領域間の励起で可能なスピン配置

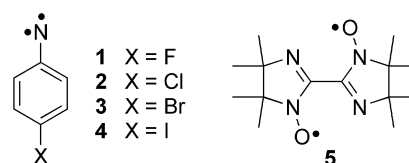
Allowed excited spin configurations				
DOR $\rightarrow$ UOR	$\alpha \rightarrow \alpha,$	$\alpha \rightarrow \beta,$	$\beta \rightarrow \alpha,$	$\beta \rightarrow \beta$
SOR $\rightarrow$ UOR	$\alpha \rightarrow \alpha,$	$\alpha \rightarrow \beta$		
DOR $\rightarrow$ SOR		$\alpha \rightarrow \beta,$		$\beta \rightarrow \beta$
SOR $\rightarrow$ SOR		$\alpha \rightarrow \beta$		

**Table 3.**  $\text{S}_2$  分子の軌道領域分割による  $\mathbf{D}^{\text{SO}}$  テンソル主値解析結果

	$D^{\text{SO}}_{xx}/\text{cm}^{-1}$	$D^{\text{SO}}_{yy}/\text{cm}^{-1}$	$D^{\text{SO}}_{zz}/\text{cm}^{-1}$
DOR $\rightarrow$ UOR	0.01057	0.01048	0.00030
SOR $\rightarrow$ UOR	-0.30853	-0.30853	-0.01249
DOR $\rightarrow$ SOR	-0.20962	-0.20962	-0.00566
SOR $\rightarrow$ SOR	0.00000	0.00000	25.22935



**Figure 1.** 軌道の領域分割の概念図



**Figure 2.** 採り上げる分子系

[1] K. Sugisaki, et al. in *EPR of Free Radicals in Solids I, 2nd Edition*, pp. 363–392., and references therein.

[2] M. R. Pederson, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9566–9572.

[3] F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10213–10222.

[4] F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164112.

[5] 杉崎・豊田・佐藤・塩見・北川・工位 第 16 回理論化学討論会, 3L15 (2013).

[6] S. Ye, et al. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 977–988.

[7] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 194109.