

3P133

単分子磁石 $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ のゼロ磁場分裂に関する理論的研究

(阪大院理)

○吉村 翔平, 木下 啓二, 川上 貴資, 北河 康隆, 山中 秀介, 奥村 光隆

Theoretical study of the zero-field splitting of the single-molecule magnet $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$

(Osaka Univ.)

○S.Yoshimura, K.Kinosita, T.Kawakami, Y.Kitagawa, S.Yamanaka, M.Okumura

【序】

単分子磁石は、低温領域においてはひとつの分子というきわめて小さな単位で古典磁石のような挙動を示すため、量子コンピューターや分子メモリー等への応用が期待されている。単分子磁石のこのような挙動は、単分子磁石内に磁化容易軸が存在し(強い一軸性の磁気異方性をもち)、電子スピンの起因する磁気モーメントがその方向に向きやすいことと、そのスピン反転の速度が小さい(磁化緩和時間が長い)ことに起因する。この中でもこれまでに最も注目・研究されてきた系は世界で初めて合成された単分子磁石である $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ である。図1に示す

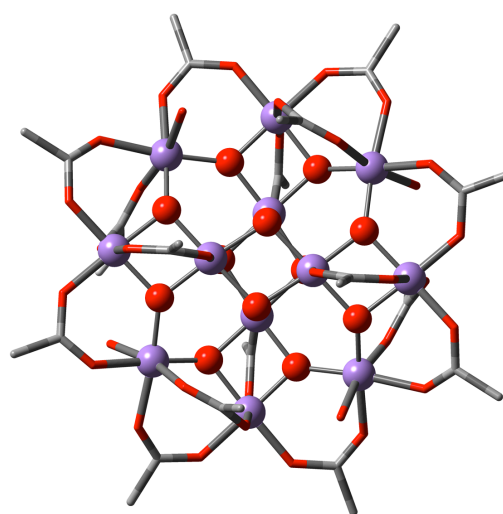


図1 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ は、中心部の $\text{Mn}^{4+}(S=3/2)$ からなる部位と周辺部の $\text{Mn}^{3+}(S=2)$ からなる部位が反強磁性的に結びついており、分子全体では $S=10$ という大きな磁気モーメントを有している。

今回は、単分子磁石 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ について、ゼロ磁場分裂定数 D を第一原理計算により計算することでその磁気異方性を見積もり、その単分子磁石特性について考察を行ったので、報告する。また、併せて異種金属として $\text{Cr}^{3+}(S=3/2)$ や $\text{Fe}^{3+}(S=5/2)$ で Mn^{3+} を置換した系についても第一原理計算による D 値の計算を行い、単分子磁石の動作機構やその分子設計の指針に関する考察も行ったので、これも併せて報告する。

【理論】

ゼロ磁場分裂は以下のハミルトニアンにより記述される。

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E[S_x^2 - S_y^2]$$

3P133

ここで D 、 E 値が軸方向、平面方向のゼロ磁場分裂定数である。ゼロ磁場分裂は一次の摂動項であるスピンスピン項と二次の摂動項であるスピナー軌道項に起因する。スピンスピン項の寄与については、以下のような McWeeny-Mizuno の式にスピン密度行列を代入することで求められる。^[1-2]

$$D_{kl}^{(SS)} = \frac{g_e^2}{4} \frac{\alpha^2}{S(2S-1)} \sum_{\mu\nu} \sum_{\kappa\tau} \{P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} P_{\kappa\tau}^{\alpha-\beta} - P_{\mu\kappa}^{\alpha-\beta} P_{\nu\tau}^{\alpha-\beta}\} \langle \mu\nu | r_{12}^{-5} \{3r_{12,k} r_{12,l} - \delta_{kl} r_{12}^2\} | \kappa\tau \rangle$$

また、スピナー軌道項の寄与については、Pederson、Khanna らの方法では以下のような式を用いて得られる。^[3-4]

$$\begin{aligned} D_{kl}^{\alpha\alpha} &= -\frac{1}{4S^2} \sum_{i_\alpha, a_\alpha} \frac{\langle \psi_i^\alpha | H_k^{\text{SOC}} | \psi_a^\alpha \rangle \langle \psi_a^\alpha | H_l^{\text{SOC}} | \psi_i^\alpha \rangle}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\alpha} \\ D_{kl}^{\beta\beta} &= -\frac{1}{4S^2} \sum_{i_\beta, a_\beta} \frac{\langle \psi_i^\beta | H_k^{\text{SOC}} | \psi_a^\beta \rangle \langle \psi_a^\beta | H_l^{\text{SOC}} | \psi_i^\beta \rangle}{\epsilon_a^\beta - \epsilon_i^\beta} \\ D_{kl}^{\alpha\beta} &= \frac{1}{4S^2} \sum_{i_\alpha, a_\beta} \frac{\langle \psi_i^\alpha | H_k^{\text{SOC}} | \psi_a^\beta \rangle \langle \psi_a^\beta | H_l^{\text{SOC}} | \psi_i^\alpha \rangle}{\epsilon_a^\beta - \epsilon_i^\alpha} \\ D_{kl}^{\beta\alpha} &= \frac{1}{4S^2} \sum_{i_\beta, a_\alpha} \frac{\langle \psi_i^\beta | H_k^{\text{SOC}} | \psi_a^\alpha \rangle \langle \psi_a^\alpha | H_l^{\text{SOC}} | \psi_i^\beta \rangle}{\epsilon_a^\alpha - \epsilon_i^\beta} \end{aligned}$$

【計算】

今回は代表的な単分子磁石である $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 及び様々な異性体について、その巨大な磁気異方性の起源を明らかにし、単分子磁石の設計指針を検討するために種々の計算を行った。

全ての量子化学計算は密度汎関数により行い、交換相関汎関数には B3LYP 汎関数を用いた。基底関数には、金属原子とそれらに直接結合している O 原子については def2-TZVP を、その他の原子に関しては SV を用いた。ゼロ磁場分裂定数の計算については、スピンスピン項については McWeeny-Mizuno の式に自然軌道のスピン密度行列を代入することで求めた。またスピナー軌道項に関しては、Pederson-Khanna による手法(PK 法)に基づいて行った。磁気異方性の見積もりには、分子内のスピン反転の際のエネルギー障壁に相当する $\Delta E = |D|S^2$ を用いた。結果の詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] R. McWeeny, Y. Mizuno, *Proc. R. Soc. London*, **1961**, *259*, 554
- [2] M. Shoji, et al, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2708
- [3] M. R. Pederson, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*, 9566
- [4] R. Takeda, et al, *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2238