

2E06 修正した QRO 法による零磁場分裂テンソルのスピン軌道項の DFT 計算

(¹ 阪市大院理・² 阪大院基礎工) ○杉崎研司¹・豊田和男¹・佐藤和信¹・塩見大輔¹・北川勝浩²・
工位武治¹

DFT calculations of the spin-orbit term of zero-field splitting tensors by means of the corrected QRO method

(¹ Osaka City University, ² Osaka University) ○Kenji Sugisaki,¹ Kazuo Toyota,¹ Kazunobu Sato,¹ Daisuke Shiomi,¹ Masahiro Kitagawa² and Takeji Takui¹

【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(**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(**D**^{SS} テンソル)とスピン軌道項(**D**^{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、**D**^{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[1,2]。本手法により、有機高スピン分子の **D**^{SO} テンソルの定量計算が可能となった。しかし、単分子磁石などの大きな分子系の **D**^{SO} テンソル計算を日常的に行うためには、DFT 法に基づく計算手法の発展も必要不可欠である。

DFT 法による **D**^{SO} テンソル計算法は、Pederson-Khanna (PK)法[3]、quasi-restricted orbital (QRO)法[4]、coupled perturb (CP)法[5]の3手法が知られている。この中で、QRO 法は非制限 DFT 法から構築した自然軌道から成る単一行列式から出発する手法であり、スピン汚染の影響を取り除くことができる。しかし2011年にSchmittらは、QRO法の導出には問題があり、状態和をとる際に全ての可能な一電子励起行列式を考慮していないため、磁性分子の遙か遠方にある一重項分子が **D**^{SO} テンソルに『偽の』寄与をすることを指摘している[6]。経験上、QRO法による理論 **D**^{SO} テンソルは実測を再現しないことが多いが、全ての可能な一電子励起行列式を考慮する形に解式を修正すれば、QRO法はより信頼性の高い **D**^{SO} テンソル計算法となる可能性がある。

【QRO法・修正 QRO法】 Neeseにより導出された QROの解式を式(1)に示す。

$$D_{kl}^{SO}(QRO) = -\frac{1}{4S^2} \sum_{\substack{p \in \text{SOMO} \\ a \in \text{UNOCC}}} \frac{\langle \varphi_p^\alpha | h_k^{SO} | \varphi_a^\alpha \rangle \langle \varphi_a^\alpha | h_l^{SO} | \varphi_p^\alpha \rangle}{\varepsilon_a^\alpha - \varepsilon_p^\alpha} - \frac{1}{4S^2} \sum_{\substack{i \in \text{DCC} \\ p \in \text{SOMO}}} \frac{\langle \varphi_i^\beta | h_k^{SO} | \varphi_p^\beta \rangle \langle \varphi_p^\beta | h_l^{SO} | \varphi_i^\beta \rangle}{\varepsilon_p^\beta - \varepsilon_i^\beta} \\ + \frac{1}{2S(2S-1)} \sum_{\substack{p \neq q \\ p, q \in \text{SOMO}}} \frac{\langle \varphi_p^\alpha | h_k^{SO} | \varphi_q^\beta \rangle \langle \varphi_q^\beta | h_l^{SO} | \varphi_p^\alpha \rangle}{\varepsilon_q^\beta - \varepsilon_p^\alpha} + \frac{1}{2(S+1)(2S+1)} \sum_{\substack{i \in \text{DCC} \\ a \in \text{UNOCC}}} \frac{\langle \varphi_i^\beta | h_k^{SO} | \varphi_a^\alpha \rangle \langle \varphi_a^\alpha | h_l^{SO} | \varphi_i^\beta \rangle}{\varepsilon_a^\alpha - \varepsilon_i^\beta} \quad (1)$$

ここで、 φ は自然軌道、 ε は軌道エネルギー、 h^{SO} は一電子スピン軌道相互作用ハミルトニアンである。上式は、一電子励起行列式のうち、不對電子に β スピンを含まず、スピン固有関数となるもののみを考慮して導出されたが、ここで無視された一電子励起行列式も始状態との間のスピン軌道相互作用積分は非零であり、これを無視したために Schmitt らの指摘する偽の寄与が **D**^{SO} テンソルに現れる。これら無視された行列式は、それ単独ではスピン固有関数とはならないので、行列式の線形結合をとり配置状態関数を生成して状態和に含めることで修正した QRO 法の解式を導出した。その結果、二電子占有軌道と非占有軌道で、 α スピンと β スピンの空間軌道と軌道エネルギーが一致している場合には、(1)式右辺第3項に現れる(SOMO \rightarrow SOMO)励起しか寄与が残らないことが明らかとなった。これは、遠方にある閉殻一重項分子は **D**^{SO} テンソルに寄与しないことを意味するので、Schmitt らの指摘した問題は解決された。しかしその一方で、全ての軌道で α スピンと β スピンの空間軌道と軌道エネルギーが一致した正準軌道を用いると、例えばローンペアが関与する励起の **D**^{SO} テンソルへの寄与などを見積もれないため、都合が悪い。そこで、自然軌道から正準軌道を構築する際に、 α スピ

ン、 β スピンそれぞれについて Fock 行列の占有軌道/非占有軌道間のブロック対角系を仮定して対角化を行うことで、スピン固有関数でありながら α スピンと β スピンで空間軌道と軌道エネルギーが異なるゼロ次波動関数を構築した。しかし、 α スピンと β スピンで空間軌道が異なると、状態和をとるための配置状態関数の構築や非摂動エネルギーの計算などが複雑となる。そこで我々は、簡便な手法として、中間状態の和を配置状態関数ではなく行列式基底でとる PK 法の解式[2]に自然軌道から成る単一行列式を代入し、 D^{SO} テンソルを求めた。

【計算例】 全ての計算は、結晶構造を用い、UTPSS/Sapporo-DZP レベルで行った。計算対象とした分子の構造は Figure 1 に示す。(1) $Mn^{II}(\text{terpy})X_2$ ($\text{terpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine}$, $X = \text{SCN}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) D^{SO} テンソル計算値と実験値を Table 1 に示す。QRO 法による D^{SO} 値は軸配位子が重くなるにつれて実験値との差が大きくなるが、修正した QRO 法では絶対値は過大評価するものの、 D^{SO} 値は実測の傾向をほぼ再現している。(2) $Mn^{II}(\text{tpa})X_2$ ($\text{tpa} = \text{tris-2-picolylamine}$, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) D^{SO} テンソル計算値と実験値は Table 2 に示す。 $Mn(\text{terpy})X_2$ 系とは異なり、重原子導入により D 値は正から負に変化する。QRO 法は $X = \text{I}$ のときに大きな正の D 値を与えるが、修正した QRO 法では $X = \text{Cl}$ のときに負の D^{SO} 値を与えるものの、定性的な傾向だけでなく、 $X = \text{Br}$ および $X = \text{I}$ では約 10%の誤差で実測を再現する。このように、修正した QRO 法は特に重原子を導入した系の理論 D^{SO} 値を大幅に改善することが分かった。

Table 1. $Mn^{II}(\text{terpy})X_2$ 分子系の D^{SO} テンソル計算値と実験値

Molecule	Experiment ^[7]		Original QRO		Corrected QRO	
	D/cm^{-1}	E/cm^{-1}	D^{SO}/cm^{-1}	E^{SO}/cm^{-1}	D^{SO}/cm^{-1}	E^{SO}/cm^{-1}
$Mn^{II}(\text{terpy})(\text{SCN})_2$	-0.30	0.050	-0.270	0.051	-0.254	0.035
$Mn^{II}(\text{terpy})\text{Cl}_2$	-0.26	0.075	-0.352	0.102	-0.345	0.068
$Mn^{II}(\text{terpy})\text{Br}_2$	+0.605	0.159	+0.095	0.027	+0.750	0.173
$Mn^{II}(\text{terpy})\text{I}_2$	+1.000	0.19	-9.114	-2.538	+1.618	0.199

Table 2. $Mn^{II}(\text{tpa})X_2$ 分子系の D^{SO} テンソル計算値と実験値

Molecule	Experiment ^[8]		Original QRO		Corrected QRO	
	D/cm^{-1}	E/cm^{-1}	D^{SO}/cm^{-1}	E^{SO}/cm^{-1}	D^{SO}/cm^{-1}	E^{SO}/cm^{-1}
$Mn^{II}(\text{tpa})\text{Cl}_2$	+0.115	0.020	-0.123	0.039	-0.113	0.030
$Mn^{II}(\text{tpa})\text{Br}_2$	-0.360	0.073	-0.364	0.027	-0.338	0.065
$Mn^{II}(\text{tpa})\text{I}_2$	-0.600	0.095	+6.355	2.015	-0.675	0.119

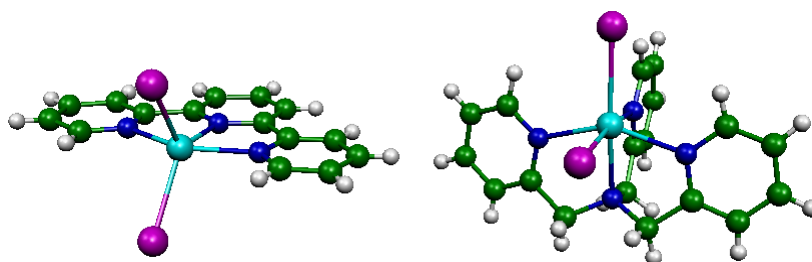


Figure 1. 計算対象とした分子の構造。 $Mn^{II}(\text{terpy})X_2$ (左), $Mn^{II}(\text{tpa})X_2$ (右)。

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

[2] K. Sugisaki, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9171–9181.

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

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

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

[6] S. Schmitt, P. Jost, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 194113.

[7] C. Mantel, et al. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6455–6463.

[8] C. Duboc, et al. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4905–4916.