

1P039

DMRG-CAS法による有機スピン系および金属錯体の磁氣的相互作用の解析
(阪大院理・筑大院・広島市大院) 川上 貴資・齋藤 徹・庄司 光男・木下 啓二・
鷹野 優・山中 秀介・奥村 光隆・山口 兆

Theoretical investigation of magnetic interaction in organic spin systems and metal complex
by the DMRG-CAS method

(Osaka Univ.; Tsukuba Univ.; Hiroshima City Univ.) Takashi Kawakami, Toru Saito,
Mitsuo Shoji, Keiji Kinoshita, Yu Takano, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura,
Kizashi Yamaguchi

【序】 Steven R. White により提唱された DMRG 法は、まず物性物理の分野でスピン格子の物性解明に適用され、厳密対角化や MonteCarlo 法と共に多大な寄与をしてきた。近年になり、Garnet Chan や Reiher らにより独立に分子軌道法にも展開され、Garnet Chan グループの T. Yanai, Y. Kurashige, Sandeep Sharma, N. Nakatani らの精力的な研究により実装されるに至り、興味深い結果が多く報告されている。特に Sandeep Sharma が公開しているプログラムコード「Block」は、その有用性を評価するために非常に有効であり、本研究ではこれを活用した。

我々が従来より研究している有機ラジカル系や金属錯体系でのスピン物性では、電子相関が磁氣的相互作用に大きな影響を与えるため、高度な電子相関手法の実行が必要であるが、従来は系のサイズの増加と共に実行が不能となっていた。しかし DMRG 法は、例えば DMRG-CAS 法などでその限界を打破する可能性を秘めている。とはいえ、初期軌道や精度の問題などを多く含んでいることが既に指摘されており、その評価が不可欠である。そこで、本研究では詳細な解析を行った。

【計算】 我々の計算では、有機や金属錯体から構成される分子磁性体の実在系やそのモデル系に関して、その分子構造を情報として入力することで、スピン状態の解析や予測を行う。最初に行うべきは、第一近似として必要な電子状態を設計することであり、その目的のため Gaussian09 を活用した。従来からの我々の研究により、UB3LYP 法などの非制限 Hybrid-DFT 法は、スピン分極などの取り込みが適度であり、優れていることが分かっている。ただし、磁性金属種によってはその適用が不可能であることも分かっている。今回の目的は、DMRG-CAS 法の吟味であるため、次にこれらの分子軌道を CAS 法 (CASCI, CASSCF) へ展開するための手段に関して、吟味した。最も簡単でよく用いられているのは、RO-DFT 等からなる単参照行列式の利用であるが、今回は磁性をターゲットにしているため、これは適用が困難である。そこで、U-DFT 法の解に自然軌道解析を適用 (UNO) し、その結果を活用する。その軌道成分または両スピン成分が候補となり、今回は後者を採用した。DMRG 法は、その手法の原理に起因して、局在化した軌道への適用が精度や収束速度の点で有利と言われている。そこで、さらに Localize NO とした。CAS 法の実行に関しては、先に紹介した Block を用いた。このプログラム内部での数々の優秀な点は、Sandeep Sharma の説明文や報文に説明されている。最終的、その出力結果を解析することで、有効交換積分値 (J) の算出が可

能となる。他にも、ゼロ磁場分裂定数(D,E)などの他の磁性パラメータの算出も興味深い
が、今回はJ値に絞って詳しく調べた。

解析を行った系は、以下の2つであり、

(Case 1) 安定有機ラジカルからなる有機磁性体

(Case 2) 酸素架橋による2核金属錯体

これらは、図に示してある。

Case 1では、特に分子内での磁氣的相互作用に着目して、最も典型的な、cis-bismethylene・trans-trans-trimethylene・m-phenylene-bis-methyleneなどを例示した。これらを解析することで、特に軌道電子と電子から形成される分子間磁氣的相互作用を高精度に解析できる。これらではスピン分極の寄与が最重要であるが、post-HFやhybrid-DFT法では、その手法に依存するため、その効果を正確に見積もることは困難であった。そこでDMRG-CAS法が効果的であり、特に、VEC (Valence Electron Counting)法を提案し、それぞれCAS(10e, 10o)・CAS(15e,15o)・CAS(38e,38o)を採用することで正確な計算を実行した。

Case 2では、O原子で架橋したMn^{IV}()原子間の磁氣的相互作用を解析することが出来る、Mn(IV)₂O₂(NHCHCO₂)₄を採用した。これ系は、実験値が報告されており、-87 cm⁻¹(AntiFerro)である。我々の以前の報文のとおり、従来のHF, post-HF, DFT手法では、その数値の算出において困難であり、定性的(Ferro, AntiFerro)にも困難であった。その中では、UB3LYP法では-124cm⁻¹を再現していた。この系に関して、Case 1と同様にDMRG-CAS法を適用すると、負のJ値を再現することすらできなかった。その一因は、超共役相互作用の取り込みが不足しているためである。そこで、配位子(L)の寄与を効果的に除き、磁性に寄与するMn-O₂-Mnサイトを効果的に考慮する新しい指標(localizability)を提案し、それでのDMRG-CAS法を実行することで、負の値を再現することができた。

