

2P052

DMRG-CASCI法によるメタロセン-TCNE,TCNQ錯体の磁氣的相互作用の解析
(阪大院理¹・理研AICS²・分子研³・MaxPlanck Institute⁴・広島市大院⁵・筑大院⁶)

川上 貴資^{1,2}・佐野 慎亮¹・小泉 健一³・Sandeep Sharma⁴・齋藤 徹⁵・
庄司 光男⁶・山田 悟²・鷹野 優⁵・山中 秀介¹・奥村 光隆¹・中嶋 隆人²・山口 兆^{1,2}

Ab initio computations of effective exchange integrals
for metallocene-TCNE,TCNQ complex : extention to DMRG-CASCI method
(Osaka Univ.; RIKEN AICS; IMS; MaxPlanck Institute;
Hiroshima City Univ.; Tsukuba Univ.)

Takashi Kawakami, Shinsuke Sano, Kenichi Koizumi, Sandeep Sharma, Toru Saito,
Mitsuo Shoji, Satoru Yamada, Yu Takano, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura,
Takahito Nakajima, Kizashi Yamaguchi

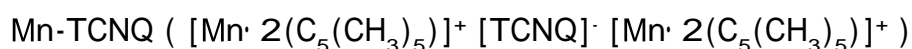
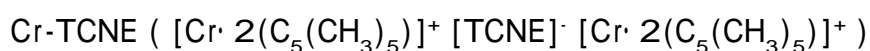
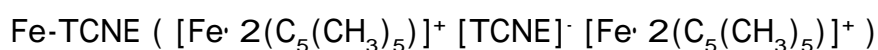
【序】 Steven R. White により提唱された DMRG 法は、まず物性物理の分野でスピン格子の物性解明に適用され、厳密対角化や MonteCarlo 法と共に多大な寄与をしてきた。近年になり、Garnet Chan や Reiher らにより独立に分子軌道法にも展開され、Garnet Chan グループの T. Yanai, Y. Kurashige, Sandeep Sharma, N. Nakatani らの精力的な研究により実装されるに至り、興味深い結果が多く報告されている。特に Sandeep Sharma が公開しているプログラムコード「Block」は、その有用性を評価す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

解析を行った系は、磁性的に非常に興味深い幾種類かの金属イオンを含んだ「metallocene-TCNE,TCNQ錯体」である。J. S. MillerとO. Khanらによる先行研究では、これらの系での磁性的相互作用は、McConnell modelによって解析できると報告されている。そこで、本研究では、次の3種類の錯体(図1)を取り扱うことで、磁気的物性に関して詳細な解析を行し、その検証を行った。



我々が用いるbroken-symmetry(BS)法は、高度に相関している電子が、興味深い磁性現象を生成することを示す。このようなBS hybrid-DFT法は、磁性現象を計算する時にたいへん強力な手法ではあるが、post-HFであるCAS-based法での電子相関の議論も、磁性の本質を理解する上で欠くことができない。そこで、今回のDMRG-CAS CI法が最適であり、これらを活用した。

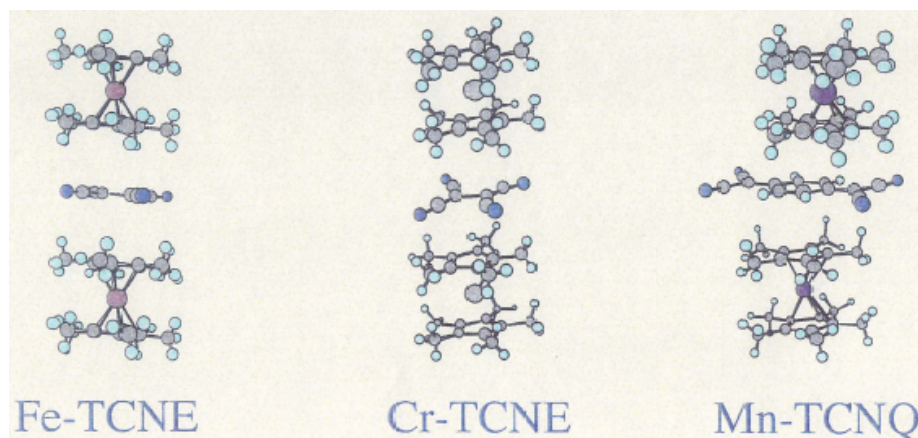


図1 3種類のmetallocene-TCNE,TCNQ complex