

2P143

単分子磁石の零磁場分裂定数 D の分子軌道法による算出と
多変量解析による解析

(阪大院理¹, 理研 AICS²)○佐野 慎亮¹・川上 貴資^{1,2}・吉村 翔平¹・

山中 秀介¹・奥村 光隆¹・中嶋 隆人²・山口 兆^{1,2}

Theoretical calculations of zero-field splitting parameter D for
single molecule magnet and multivariate analysis of the results

(Osaka Univ.¹, RIKEN AICS²) ○Shinsuke Sano¹, Takashi Kawakami^{1,2},

Shohei Yoshimura¹, Shusuke Yamanaka¹, Mitsutaka Okumura¹,

Takahito Nakajima², Kizashi Yamaguchi^{1,2}

【序】単分子磁石を解析するにあたり、まず、単核錯体での零磁場分裂定数(D , E 値)を詳細に解析することは、非常に意義深い。特に分子軌道法により定数 D を算出することは、全体の定数 D に対する各軌道の寄与など、重要な情報を得られる点で優れている。また、 D 値以外での磁気パラメータとして有効交換積分 J 値がある。 J 値は分子磁性を解析するためのよい指標となる。

本研究では代表的な単分子磁石である Mn_{12} クラスタ ($Mn_{12}O_{12}(AcO)_{10}(H_2O)_4 \cdot 2AcOH$)、及び Cr(III) を含む類縁体* についてそれぞれ磁気異方性を計算し、 D 値と電子状態の関係を解析した。また、 Mn_{12} クラスタと $Mn_{11}Cr$ クラスタのそれぞれのサイト間の J 値を計算し、結果を比較した。

さらに、より理論的考察を深めるために、Mn(III) 等を中心金属原子に持つ単核錯体に関して、配位子の種類や構造等を変化させた一連のモデル分子を構築した。これらの系に関して、その磁気異方性、電荷分布等の電子状態の情報を詳細に計算し、さらに多変量解析やベイズ線形回帰を実行することで、より多くの知見を得ることを目指した。

【理論】本研究で取り扱う金属錯体のスピン系では、そのスピンハミルトニアンは $H = D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2)$ である。ここで、零磁場分裂定数(ZFS)である D , E 値は、スピン-スピン(SS)相互作用やスピン-軌道(SO)相互作用に起因する。これらの値は、磁気パラメータに対するそれぞれの項の寄与であり、その計算手法がいくつか存在する。例えば、Pederson-Khanna らの提案する PK 法、Neese らによる Coupled-Perturbed(CP) 法、および Quasi-Degenerate Perturbation Theory (QDPT) 法である。これらの手法間の異なりは spin-orbit coupling(SOC)項での 2 電子部分の取り扱いにある。QDPT 法と CP 法は、SOMF 法により 2 電子項を近似的とはいえ、ほぼ取り込んでいるのに

対し、PK 法では SOC 項の 1 電子部分だけを扱っている。また、CP 法と PK 法は初期軌道の生成に DFT や HF 法を用いるのに対し、QDPT 法は MC-SCF 法による計算を行う必要があり、その分計算コストの面では不利である。しかし、MC-SCF 法により高精度な初期軌道を得ることが出来るため、その分計算精度の面では優位であるといえる。

一方、統計論に基づく取扱いとしては、分子の個々のスピン状態のエネルギーから、ベイズ線形回帰により有効交換積分 J 値を推定することができる。推定した J 値を用いた Ising シミュレーションは最小エネルギーを探索する方法として有用である。

【計算・結果】 研究対象とする Mn_{12} クラスタでは、中心の 4 個の Mn(IV) が O で架橋されたキューバン構造の周りを 8 つの Mn(III) と酸素、配位子が取り囲んだ分子である。分子は $S = 10$ で高スピン状態にあり、Mn(III) の d 電子が分子の異方性の起源であることが実験的に知られている。またその類縁体である $Mn_{11}Cr$ は Mn_{12} クラスタの Mn(III) を Cr(III) に置き換えたような構造を持つ分子である。そこで、 Mn_{12} クラスタ、 $Mn_{11}Cr$ クラスタでの D 値を計算した。これらの計算は UB3LYP/CP 法で行い、得られた D 値の結果はそれぞれ $-0.339470 \text{ cm}^{-1}$, $-0.350848 \text{ cm}^{-1}$ であった。これらの値は、実験値に近い。

また、 $Mn_{11}Cr$ をもとにモデル錯体 Mn_xCr_{12-x} ($x: 0 \sim 12$) を考え、それらの D 値を比較した。またそれらのモデル分子の異方性の加成則について検討した。

また、 Mn_{12} クラスタについて推定した J 値は Goodenough-Kanamori rules を概ね満たし、妥当な値であった。最小エネルギーを取るスピン状態の事後分布について、2048 状態に対して Gibbs Sampler によって生成された 110000 個のサンプルのうち末尾の 1000 個を用いて事後確率を計算した。全ての状態に対してサンプルを用いた予測を構成し、同一サンプルに対してエネルギーが最小となると予測される状態を記録して、事後分布を計算した。推定された最安定構造は磁化率測定の実験結果 ($S = 20/2$) とよく一致していた。詳細は当日に講演する。

【参考】

* Hidekazu Hachisuka and Kunio Awaga, Toshihiko Yokoyama, Takeji Kubo, Takao Goto, Hiroyuki Nojiri, *Physical Review B* **70**, 104427 (2004).