

## スピン制約を導入した Elongation 法の開発

(九大院・総理<sup>1</sup>, JST CREST<sup>2</sup>) ○水上 渉<sup>1</sup>, 青木 百合子<sup>1,2</sup>

## Development of a spin-restrained Elongation method

(Dept. Sci. & Eng. Kyushu Univ.<sup>1</sup>, JST CREST<sup>2</sup>)○Wataru Mizukami<sup>1</sup>, Yuriko Aoki<sup>1,2</sup>

【緒言】 キュリー点を始めとする種々の磁気物性を電子状態計算から直接決定することは計算機性能が大幅に向上した今日でも現実的とは言い難い。物質の磁氣的性質を理解・予測する上では Heisenberg モデルに代表される簡素な現象論的モデルの構築が不可欠である。現在、第一原理計算から有効模型のパラメータ(J 値等)を決定する手段としては、密度汎関数法 (DFT) の Broken Symmetry 解 (BS 解)と高スピン解のエネルギー差を利用する方法が一般的である。このアプローチは計算コストの低い DFT を使用でき且つ計算法が簡便であるという大きな利点を持つが、幾つかの問題点も抱えている。第一に BS 解と現象論的モデルとの対応が弱く、算出されるパラメータの汎関数依存性が大きいという点が挙げられる。また、系に依っては望んだ BS 解を得ることがそもそも容易ではないという実用上の難点もある。スピンサイトが多数存在する系でこれは特に顕著となる。前者に対する改善策として Van Voorhis らは制約密度汎関数 (CDFT) を用いることでモデルハミルトニアンとの対応が良い電子密度を得る方法を提案している。[1-2] しかしながら CDFT は導入する制約条件の数が増えるに従い収束性が著しく悪化することが知られており、ポリマーのような多数のスピンサイトを持つ系に適用することは難しい。そこで制約条件の代わりに調和型のバイアスポテンシャルを導入した DFT (Restrained DFT, RDFT) を Elongation 法 [3] に応用することで上記の2点に対する改善を試みた。

【方法】 次式のような harmonic restrain を加えたエネルギーに対して電子密度を最適化する。

$$\tilde{E}[\rho] = E[\rho] + \frac{1}{2} \sum_i V^i \left\{ \int dr w^i(r) \rho(r) - N_c^i \right\}^2$$

ここで  $\rho(r)$  は電子密度、 $w^i$  はある局所領域  $i$  に対するスピン密度を求める演算子である。 $w^i$  には今回は Löwdin population を使用した。 $N_c^i$  は領域  $i$  においてターゲットとするスピンの大きさを示している。バイアスの大きさを決めるパラメータ  $V^i$  は小分子系に対する CDFT 計算から求める方法を採用した。 $w^i$  と  $N_c^i$  はユーザー側で指定する必要がある。そのため CDFT もこの RDFT も共に LDA+U のような経験的な要素を多く含む手法と言える。RDFT と CDFT を比較すると、バイアスポテンシャル  $V^i$  を指定する必要がない CDFT のほうが一見すると任意性が低く好ましいように見える。しかしながら、長距離電荷移動などを除けば拘束条件を正確に定義すること自体が難し

く、より緩い条件である *harmonic restrain* のほうが数値計算上の安定性が高く実用的であると捉えている。本研究では RDFT と CDFT を GAMESS に実装・使用した。

【結果】 先ず RDFT の精度と妥当性を調べるために右図に挙げた4つの分子に対して、Cu-Cu 間の J 値の算出をおこなった。この4種類の分子は J 値の決定について網羅的な計算が既におこなわれておりベンチマーク系に適している。[4] 汎関数には B3LYP を使用し、基底関数は分子 A,B,D に対して def2-SV(P) を、分子 C については O に aug-cc-pVTZ を Cu と Cl に対しては TZVP を用いた。CDFT と RDFT の計算結果から文献 1,2 の方法に従って算出したハイゼンベルクモデルの有効交換

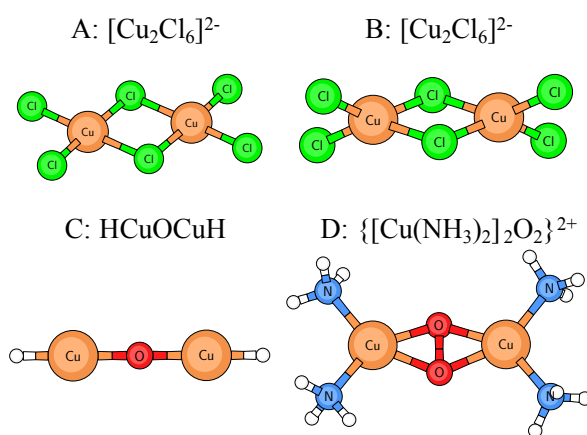


図 1: RDFT のベンチマーク計算に用いた分子

積分値(J 値)を下表に示す。表中の BS-DFT の値は山口らの式によって決められたものである。[4] この表から BS-DFT や CDFT と比べて RDFT は実験値ないし高精度量子化学計算(BNO-Mk-MRCCSD)の結果を良好に再現していることが見て取れる。対して BS-DFT は分子 C について、CDFT は分子 B,C についてそれぞれ正負が参照値と異なる結果となった。J 値の符号が正の場合は強磁性相互作用を、負の場合は反強磁性相互作用を意味しており、RDFTのみが全ての系の磁氣的性質を正しく記述できていることとなる。なお分子 D については CDFT や RDFT よりも BS-DFT のほうが参考値に近い結果を与えているが、この系では多参照理波動関数理論を用いた場合でも計算方法による差異が大きいことがわかっている。RDFT の Elongation 法への応用とその結果については当日報告する。

表 1: 図1に挙げた銅二核錯体の有効交換積分値 (J 値)。単位は  $\text{cm}^{-1}$ 。計算には B3LYP/def2-SV(P) ないし TZVP, aug-cc-pVTZ を用いた。CDFT 及び RDFT 以外の J 値は参考文献 4 から抜粋。

	BS-DFT	CDFT	RDFT	BNO-Mk-MRCCSD	Expt.
A	-72	-18	-19	-42	-47
B	69	-12	24	36	23
C	2989	3	-30	-104	
D	-2234	-391	-1413	-2839	

【参考文献】 [1] I. Rudra, Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **124**, 024103 (2006) [2] I. Rudra, Q. Wu, T. Van Voorhis, *Inorg. Chem.* **46**, 10539 (2007) [3] A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.* **95**, 5419-5431 (1991). [4] T. Saito, N. Yasuda, S. Nishihara, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **505**, 11 (2011)