

【序】 近年、単分子で大きな磁気異方性を持つ金属錯体、単分子磁石が大きな注目を浴びている。単分子磁石の最安定状態はスピンの磁化容易軸に平行な状態と、反平行な状態である。その間は磁気異方性によりエネルギー障壁が存在し、ある温度以下であれば容易に行き来できない。単分子磁石はスピンがある方向を向いた場合を0、反対側を向いた場合を1と考えることにより、分子メモリとして応用できると期待されている。0と1の変換は、多少励起してやることにより、トンネル効果を経て実現できる。トンネル確率は磁場をかけることによって周期的に変化するため、トンネル確率が低くなるような磁場をかければメモリ能力を強化できる。また、トンネル効果の起こる時には0と1の重ね合わせ状態が現れ、量子ビットとしての応用性も期待されている。このように、単分子磁石は分子素子としての応用が期待されており、大きなスピン多重度を持つ単分子磁石の開発が盛んに行われている。

単分子磁石は通常複核金属錯体であり、その磁気異方性は主に大きな核荷電の与えるスピン軌道 (SO) 相互作用から生じる。SO 相互作用を第一原理量子化学計算から求める場合、小さな分子であれば高精度な配置間相互作用 (CI) 法や完全活性空間自己無撞着 (CASSCF) 法から求めることができる。しかし単分子磁石は系が大きく、これらの手法を適用するのは計算量が大きくなりすぎて現実的ではない。そこで、本研究では高精度で計算時間が少ないスピン非制限密度汎関数理論 (UDFT) 法からの SO 相互作用の二次摂動として磁気異方性エネルギーを求め、その量子化軸依存性から零磁場分裂定数 D, E とその主軸を算出した。しかし、DFT 波動関数を使って摂動法を行うことに疑問は残るため、今回は実際に現実系で計算を行い、その有効性の確認を行った。

【理論的背景】 SO 相互作用は核荷電の与える電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ と運動する電子との相互作用であり、1 次の相対論効果である。その相互作用 Hamiltonian は

$$\hat{U} = \sum_j \hat{u}(x_j) = -\frac{1}{2c^2} \sum_j [\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_j) \times \mathbf{E}(\mathbf{r}_j)] \cdot \hat{\mathbf{S}}(w_j) \quad (1)$$

と表される。波動関数を単一 Slater 行列式とし、分子軌道 (MO) を $\{\psi_j^\sigma(x)\}_{j=1, \sigma=\alpha, \beta}^K$ とおくと、SO 相互作用の二次摂動は

$$E^{\text{SOPT}2} = \sum_{\sigma, \tau} \sum_{p, q}^{x, y, z} M_{pq}^{\sigma\tau} S_p^{\sigma\tau} S_q^{\tau\sigma} \quad (2)$$

$$M_{pq}^{\sigma\tau} \equiv \sum_{\langle a^\sigma, r^\tau \rangle} \frac{\langle \psi_a^\sigma | \hat{V}_p | \psi_r^\tau \rangle \langle \psi_r^\tau | \hat{V}_q | \psi_a^\sigma \rangle}{\epsilon_r^\tau - \epsilon_a^\sigma} \quad (3)$$

と表される。ここで、 $\langle a^\sigma, r^\tau \rangle$ は全ての占有軌道 $\{\psi_a^\sigma(x)\}_a$ と仮想軌道 $\{\psi_r^\tau(x)\}_r$ のペアについて和をとることを表す。また、 $S_p^{\sigma\tau}$ はスピン行列で、 $\{\epsilon_j^\sigma\}_{j, \sigma}$ は軌道エネルギーである。このスピン量子化軸依存性を見ると、

$$E^{\text{SOPT}2} = \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle \Lambda \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle \quad (4)$$

の形になることが分かる。ここで、 $\langle \hat{S} \rangle$ はスピン演算子の期待値で、 $\mathbf{\Lambda}$ は

$$\begin{aligned}
 \Lambda_{xx} &\equiv (N_x + N'_y + N'_z) / \Delta N^2 \\
 \Lambda_{yy} &\equiv (N'_x + N_y + N'_z) / \Delta N^2 \\
 \Lambda_{zz} &\equiv (N'_x + N'_y + N_z) / \Delta N^2 \\
 \Lambda_{yz} = \Lambda_{zy} &\equiv (N_{yz} - N'_{yz}) / \Delta N^2 \\
 \Lambda_{zx} = \Lambda_{xz} &\equiv (N_{zx} - N'_{xz}) / \Delta N^2 \\
 \Lambda_{xy} = \Lambda_{yx} &\equiv (N_{xy} - N'_{xy}) / \Delta N^2 \\
 N_{pq} &\equiv M_{pq}^{\alpha\alpha} + M_{pq}^{\beta\beta}, N'_{pq} \equiv M_{pq}^{\alpha\beta} + M_{pq}^{\beta\alpha} \\
 N_p &\equiv N_{pp}, N'_p \equiv N'_{pp}
 \end{aligned} \tag{5}$$

と定義される量である。さらに、 $\mathbf{\Lambda}$ が対角行列 $\boldsymbol{\lambda}$ となるように軸を変更すると、

$$\mathbf{\Lambda U} = \mathbf{U \lambda} \tag{7}$$

零磁場分裂定数 D, E とその主軸 \mathbf{a} は、 $\lambda_2 - \lambda_1$ が $\lambda_3 - \lambda_2$ より大きい場合は

$$D = \lambda_1 - \frac{\lambda_2 + \lambda_3}{2}, E = \left| \frac{\lambda_2 - \lambda_3}{2} \right|, \mathbf{a} = \mathbf{u}_1 \tag{8a}$$

小さい場合は

$$D = \lambda_3 - \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}, E = \left| \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{2} \right|, \mathbf{a} = \mathbf{u}_3 \tag{8b}$$

と求められる。ただし、 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ は小さい方から順に並べられているとする。

【計算】 三重項カルベンで計算を行った。基底関数には 6-31G を用いた。UB3LYP で構造最適化し、その結果を使って零磁場分裂定数を求めた。UB3LYP 計算は Gaussian を使って計算し、零磁場分裂定数と主軸は独自のプログラムを用いて計算した。最適化構造は図 1 に示す。 D は 0.0205 cm^{-1} に、 E はほぼ 0 の $5.07 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ になった。主軸はほぼ正確に x 軸方向を向いていた。

一電子二電子励起 CI と STO-3G 基底関数を使った結果[1]では、 D は 0.023 cm^{-1} に、 E は 1.0×10^{-4} になり、主軸は x 軸方向を向いていた。このように、DFT 波動関数を基準としても、CI 法の場合とほぼ同じ結果が得られた。

当日は比較的小さな単分子磁石についての計算も発表する予定である。

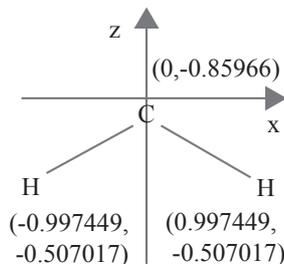


図 1. 三重項カルベンの最適化構造

[1] Z. Havlas, J. W. Downing, J. Michl, *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 5681-5692.