

4P106 二体のスピン相関関数と MEDF 法を用いた

有効交換積分値に関する理論的研究

(阪大院理) ○北河康隆・山中秀介・武田亮・庄司光男・小泉健一・山口兆

【序】

スピン間の磁気的な相互作用を定量的に見積もる事は、磁性物質等の研究のみならず、反応中間体や化学結合の安定性を見積もる上でも大変重要なことである。当研究グループではこれまで、磁気有効密度汎関数 (MEDF) 法を提案した。これは従来の密度汎関数 (DFT) 法では表現できない長距離相互作用を Hartree-Fock 交換項で補い、その係数を変化させる事により有効交換積分値を定量的に見積もるという手法である。これらの J_{ab} 値の計算では、ハイゼンベルグハミルトニアンより導出された式が用いられてきた。当研究グループでは下式(1)を提案しており、この式では、ラジカル間の重なりが大きい領域 (Region I) からラジカル間重なりが小さい領域 (Region III) までを繋ぐ事ができる (図 1)。

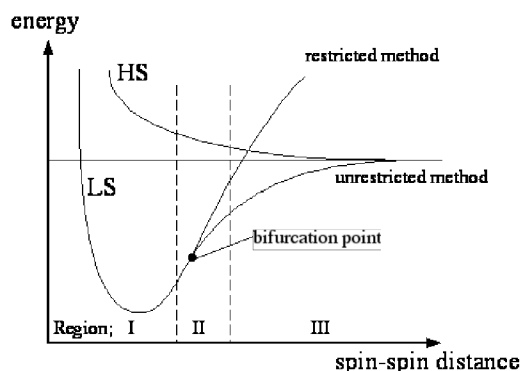


図1 スピン間距離と region の定義

$$J_{ab} = \frac{E^{LS} - E^{HS}}{\langle \hat{S}_t^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}_t^2 \rangle^{LS}} \quad (1)$$

様々な実在系の J_{ab} 値がこの導出式を用いて見積もられたが、当研究グループの山中らは、これらの導出式がハイゼンベルグモデルでスピンサイトの大きさを仮定している事を指摘し、スピン相関関数を用いた解析法を提唱した。そこで本研究では幾つかのラジカルダイマーモデルを用い、MEDF 法と、このスピン相関関数を用いた解析とを併用する事により、 J_{ab} 値の解析を試み、その有効性を検証した。

【理論】

式(1)の J_{ab} 値はハイゼンベルグハミルトニアンより導出される。単純に a、b という2つのスピンサイトを考える場合は、式(2)のようになる。

$$\hat{H} = -2J_{ab} \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (2)$$

ここで、 S_a 、 S_b はサイト a、b のスピンである。系全体のスピンを $S_t = S_a + S_b$ とすると、

$$2\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b = \hat{S}_t^2 - \hat{S}_a^2 - \hat{S}_b^2 \quad (3)$$

とかけることから、各サイトのスピンの高スピン状態と低スピン状態で等しい、すなわち、

$$\langle \hat{S}_a^2 \rangle^{LS} = \langle \hat{S}_a^2 \rangle^{HS} \quad (4a)$$

$$\langle \hat{S}_b^2 \rangle^{LS} = \langle \hat{S}_b^2 \rangle^{HS} \quad (4b)$$

という近似をおく事によって、式(1)が導出されている。本研究では、この近似を用いる代わりに、スピン相関関数 $\langle \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \rangle$ を直接用いる事により得られる式

$$J_{ab} = \frac{E^{LS} - E^{HS}}{2 \langle \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \rangle^{HS} - \langle \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \rangle^{LS}} \quad (5)$$

を用いた。さらに、このスピン相関関数を用いた、エネルギーに対するプロジェクトン

$$E^{APLS} = E^{HS} - 2J_{ab} \langle \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \rangle^{APLS} \quad (6)$$

も検討した。また、これらのスピン相関関数を用いた式は、近似を用いる事により、

$$J_{ab} = \frac{E^{LS} - E^{HS}}{2S_a S_b + \frac{3}{4} \langle \hat{S}_t^2 \rangle^{LS}} \quad (7)$$

$$E^{APLS} = E^{HS} + 2J_{ab} \frac{3}{4 \langle \hat{S}_t^2 \rangle^{LS}} + S_a S_b \quad (8)$$

と書き表わす事ができるが、こちらの算出式による計算も実行した。

【計算結果】

計算結果の例として、水素分子[↑H···H↓(↑)]の J_{ab} 値を対原子間距離でプロットしたものを図2に示した。従来の J_{ab} 値の算出式(式(1))による値が $J_{ab}(1)$ で、新しい算出式による値が $J_{ab}(2)$ (式(2))および $J_{ab}(2)'$ (式(7))である。 $J_{ab}(2)$ と $J_{ab}(2)'$ はほぼ等しい結果を示しているが、両者とも、値が $J_{ab}(1)$ に比べて近い原子間距離で大きくなっている。これは、式(4a)、(4b)による近似によるものと考えられる。一方、スピンプロジェクションを行った結合エネルギーの比較からは、スピン相関関数を用いることによる差異が見られなかった。また、この結合エネルギーにおいては、MEDF法を併用する事により、Full CIによる値を再現する事が確認された。他にもメチルラジカルダイマーなどの計算も実行したが、これらの計算結果や理論の詳細に関しては、当日報告する。

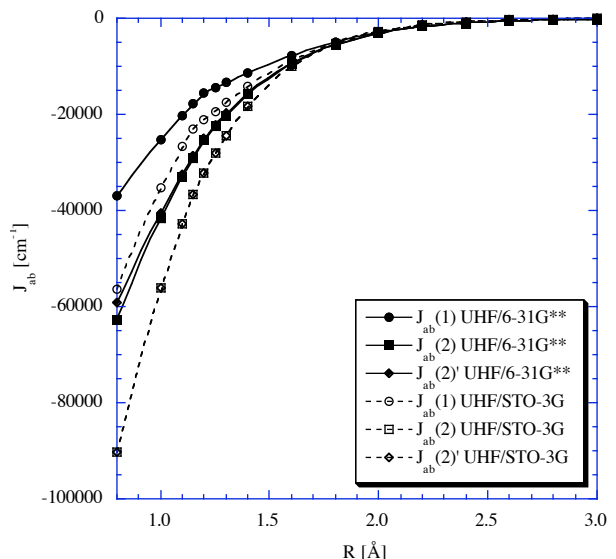


図2 水素分子の有効交換積分値

【参考文献】 Y. Kitagawa et al, Int. J. Quant. Chem., (2004) in press.