

1P087

不安定性化学結合の為のスピンの相関関数に基づく 量子スピン補正法の開発

(阪大院理*、九大システム情報**)

○山中秀介*、武田 亮*、庄司光男*、北河康隆*、本田宏明**、山口 兆*

[序] 現在 Kohn-Sham 密度汎関数理論(DFT)は基底状態の為の量子力学(QM)的電子状態理論の主流となっている。しかしながら広く知られているようにこの方法は共有結合の解離や反強磁性体の記述においてスピン対称性の破れを生じる。同様の事情は波動関数理論においても Hartree-Fock(HF)近似等で知られており、量子化学や原子核物理ではスピンや軌道角運動量がよい量子数である為、スピン非制限型 HF(UHF)近似等に対する QM 的なスピンの振るまいを回復する様々な方法が提唱されてきた[1-3]。代表的なものには、(i)対称性の破れた等価な状態間の共鳴で補正する Peierls-Yoccoz (PY)型射影[1]、(ii)量子力学の通常の射影に基づく Löwdin 型射影[2]、(iii) 磁性体の Heisenberg モデルにマップし補正を行う Heisenberg 型射影[3]、があげられる。その中でも Heisenberg 型射影

$$J = \frac{E_{UKS-DFT}^{HS} - E_{UKS-DFT}^{LS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{UKS-DFT}^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{UKS-DFT}^{LS}} \quad (1a)$$

$$E_{PUKS-DFT}^{LS} = E_{UKS-DFT}^{HS} + 2J \left[\langle \hat{S}^2 \rangle_{UKS-DFT}^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{exact}^{LS} \right] \quad (1b)$$

はその簡便性から、有効交換積分値(J)の評価やスピン非制限 KS-DFT(UKS-DFT)解に対する補正として広く用いられている。しかしながらこの方法は、

[1] 多サイトの磁性体に対しては J の表式の分母に系依存の補正項が必要

[2] 低スピン(LS)状態のスピン非局在性の補正

という要改良点が残されていた。そこで我々はこの二点を解決するスピン相関関数に基づくアプローチを開発した。

[方法] まず対象系に対し、<1> 均一な J 値をもつ事、<2> 最隣接サイト間の他の磁氣的相互作用は無視できる事、を仮定した。これは均一最隣接 Heisenberg モデルが適用可能な系を意味する。すると J 値は、

$$J = \frac{E_{UKS-DFT}^{HS} - E_{UKS-DFT}^{LS}}{2N \left[\langle \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1} \rangle_{UKS-DFT}^{HS} - \langle \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1} \rangle_{UKS-DFT}^{LS} \right]} \quad (2a)$$

で与えられる[4]。ここで N は最隣接サイト対の数である。一般にスピンプラストレーション系に対しても、そのような系に対し等価なスピン相関関数を与える [5] GSO-DFT 解を用いればこの J 値の評価式が適用可能である。この時点で J 値を求める上での上記問題点、[1]、[2]が解決された。

一方、二サイト系ですら多重結合の場合、エネルギー補正

$$E_Q^{LS} = E_{UKS-DFT}^{HS} + 2J \left[\langle \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+1} \rangle_{UKS-DFT}^{HS} - \langle \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+1} \rangle_Q^{LS} \right], \quad (2b)$$

は自明ではない。なぜならば、量子スピン補正をしたスピン相関関数 $\langle \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+1} \rangle_Q^{LS}$ が必要となるが、混入高

スピンを除く(Löwdin 型スピン射影)するだけでは、異なった Corresponding 分子軌道(CMO)を占有したスピンの相関が失われる為式(2b)は 3 重結合以上でエネルギーの上昇を導くからである。そこでまず、コバレント項/非分極イオン項/分極イオン項/三重項/SOMO に該当する結合対演算子[6]を用いて一般の多重結合に対する UKS-DFT 解のスピン相関関数の解析を行った。結果、例えば非分極型の M 重共有結合解離系では、

$$\langle \hat{\mathbf{S}}(1) \cdot \hat{\mathbf{S}}(2) \rangle_{UKS-DFT}^{LS} = \sum_{k=1}^M \left[-\frac{3}{8} + \frac{n_i(2-n_i)}{8} \right] - \frac{1}{2} \sum_{(k,l)}^M \sqrt{n_k(2-n_k)} \sqrt{n_l(2-n_l)} \quad (3)$$

を得る。ここで k は CMO の index, n_i 等は UKS-DFT の自然軌道占有数である。このスピン相関関数に基づき CMO 間の量子的スピン相関を回復した共鳴スピンモデル

$$\langle \hat{\mathbf{S}}(1) \cdot \hat{\mathbf{S}}(2) \rangle_Q^{LS} = -\frac{3}{8} \sum_{k=1}^N (1 - \sqrt{n_k(2-n_k)})^2 - \frac{\sum_k^N \sqrt{n_k(2-n_k)}}{2} \left(\frac{\sum_k^N \sqrt{n_k(2-n_k)}}{2} + 1 \right) \quad (4)$$

等を提案した。上記モデルを用いた Cr_2 等の計算結果や、より一般の化学結合系の場合は当日発表する。

[参考文献]

[1] P. -O. Löwdin, Phys. Rev. 1955, **97**, 1509; I. Mayer, Adv. Quantum Chem. 1980, **12**, 189.

[2] R. E. Peierls, J. Yoccoz, Proc Phys Soc A, 1957, **70**, 381; H. Fukutome, Prog Theoret Phys, 1988, **80**, 417; A. Igawa, Int. J. Quantum Chem., 1995, **54**, 235; N. Tomita, Phys. Rev. B 2004, **69**, 045110; T. Mizusaki, M. Imada, Phys. Rev. B 2004, **69**, 12110.

[3] K. Yamaguchi, et al. in Appl. Quant. Chem., V. H. Smith et al. (Eds.), D. Reidel Pub., Boston, 1986, 155; K. Yamaguchi, et al., Chem. Phys. Lett, 1988, **148**, 537; S. Yamanaka, et al., Chem. Phys. Lett., 1994, **231**, 25.

[4] S. Yamanaka et al. Polyhedron, in press.

[5] S. Yamanaka et al. Int. J. Quantum Chem., 2000, **80**, 664.

[6] 山中秀介、武田亮、山口兆、固体物理、Vol.39、585、2004; S. Yamanaka et al. Int. J. Quantum Chem. in press.