

平成 21 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究 (B)  
 研究期間： 2006～2008  
 課題番号： 18350008  
 研究課題名 (和文) 磁気異方性およびスピнкаイラリティに関する理論的研究  
 研究課題名 (英文) Theoretical studies of magnetic anisotropy and spin chirality  
 研究代表者  
 山口 兆 (Yamaguchi Kizashi)  
 大阪大学・極限量子科学研究センター・特任教授  
 研究者番号： 80029537

## 研究成果の概要：

単分子磁性体の磁化特性を決定する磁気異方性因子 (D および E) を、スピン密度汎関数法に立脚する摂動理論を用いてスピン軌道相互作用 (SO) の効果を取り込む事により、理論的に求める方法を開拓した。更に、キラル分子磁性体の磁化特性の解析に必要なジャロンスキー・守谷因子 (DM) を一般化分子軌道 (二次元スピノール) を用いるハイブリッド型密度汎関数法を用いて SO 相互作用の効果を取り込む事により理論的に求める手法を開拓した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2007 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 基礎化学・物理化学

キーワード：磁気異方性、スピнкаイラリティ、単分子磁性体、カイラル分子磁性体、  
密度汎関数法

## 1. 研究開始当初の背景

- (1) 無機化学者による単分子磁性体の合成と磁化測定が進行しており、その理論的解析に必要な磁気異方性因子 (D、E) の第一原理計算手法の開発が望まれている状況であった。
- (2) 無機化学者によるカイラル分子磁性体の合成と物性物理学者による磁気特性の測定が進行しており、その理論的解析に必要なジャロンスキー・守谷因子の第一原理計算手法の開発が望まれている状況であった。

## 2. 研究の目的

- (1) 単分子磁性体の転移温度の計算に必要な磁気異方性因子 (D、E) をハイブリッド型密度汎関数法 (HDFT) に立脚する摂動法を用いてスピン・軌道相互作用 (Spin-orbit interaction; SO) の効果を取り入れる事により求める手法を開拓し、実在系の解析に適用する事を目的とした。
- (2) カイラル分子磁性体の磁化特性の解析に必要なジャロンスキー・守谷因子を一般化スピン軌道 (general spin

orbitals; GSO) を用いるハイブリッド型密度汎関数法 (GSO HDFT) にスピン・軌道相互作用 (Spin-orbit interaction; SO) の効果を取り入れる事により求める手法を開拓し、実在系の解析に適用する事を目的とした。

### 3. 研究の方法

- (1) 単分子磁性体の磁気異方性の原因となるスピン軌道相互作用 (SO) を摂動項に設定し、HDFT 法により求めた Kohn-Sham (KS) 軌道エネルギーと分子軌道関数を出発点にした摂動計算により、D、E 定数を求めるプログラムを自前開発する事にした。さらに、MnCu 単分子磁性錯体に適用し、その有効性を検討した。
- (2) カイラル分子磁性体の原因となるスピンフラストレーション系の縮重電子系の基底状態は、従来から開発してきた一般化スピン軌道 (GSO) を用いる HDFT で求める事にした。さらに、DM項の原因となる SO 相互作用を GSO HDFT CI 法で取り込む手法と SO 相互作用を含めた GSO HDFT 変分計算を行う事により、評価する方法の二通りの方法を検討する事にした。

### 4. 研究成果

#### (1) 磁気異方性因子 (D、E)

磁気異方性ハミルトニアンは、次式で与えられる。

$$H = D(S_z^2 - S^2)/3 + E/(S_x^2 - S_y^2)$$

ここで、D および E は縦および横ゼロ磁場分裂 (ZFS) パラメータである。D、E 値の原因となるスピン軌道相互作用は以下のように定義される。

$$\hat{U} = \frac{1}{i} \sum_{j=1}^N \hat{V}(\mathbf{r}_j) \cdot \hat{S}_j$$

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2c^2} \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r})$$

ここで  $S_j$  は j 番目の電子のスピン演算子であり、 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  は核の電場を意味する。スピン分極型 (SP) HDFT 法による SO 相互作用の二次摂動エネルギーは次式で与えられる。

$$E^{SOPT2} = \langle \hat{S}' \rangle^T \mathbf{D} \langle \hat{S}' \rangle$$

ここで、 $\mathbf{S}'$  はスピン量子化軸を意味する。ここで、 $\mathbf{D}$  はゼロ磁場分裂テンソルである。D を対角型に変形すると、以下のようになる。

$$E^{SOPT2} = d_{xx} \langle \hat{S}_x'' \rangle^2 + d_{yy} \langle \hat{S}_y'' \rangle^2 + d_{zz} \langle \hat{S}_z'' \rangle^2$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{U}'$$

$$\langle \hat{S}'' \rangle = \mathbf{U}' \langle \hat{S}' \rangle$$

よってゼロ磁場分裂定数は、

$$D = d_{zz} - \frac{d_{xx} + d_{yy}}{2}$$

$$E = \frac{d_{xx} - d_{yy}}{2}$$

によって与えられる。

#### (2) 有機 3 重項分子の検討

ベンゼンおよびナフタレンの励起 3 重項状態での D 値を有機 3 重項分子の典型例として検討した。両分子とも D 値は  $-10^4$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 程度と大変小さくなった。例えば、ベンゼンの場合、UHF、UBLYP および UB3LYP 法による D 値は  $-2.14$ 、 $-1.50$ 、 $-0.98$  ( $\times 10^{-4}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ ) であり、大変小さい事が判明した。

#### (3) 3 重項メチレンおよび酸素分子

3 重項メチレンの UHF、UB3LYP および UB3LYP 法による D 値は  $0.005$ 、 $0.046$ 、 $0.022$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) であり、UB3LYP 法による D 値は高精度計算手法である CISDTQ/cc-pVDZ 法による値、 $0.023$  とよく一致した。一方、酸素分子 ( $\text{O}_2$ ) の場合には、これらの手法による値は夫々、 $0.198$ 、 $1.780$ 、 $0.747$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) である。高精度計算 CASSCF(12, 10)/aug-cc-pCVTZ 法による  $\text{O}_2$  の D 値は  $2.315$  であるので、HDFT 法は D 値を過小評価している事が判明した。

#### (4) 単分子磁性体

実在系の無機系単分子磁性体の一例として、大塩等により合成された  $[\text{Mn}(\text{III})-\text{Cu}(\text{II}) (\text{Br}-\text{sap})_2 \text{Cl} (\text{MeOH})]$  (1) の D 値を検討した。1 の実測による D 値は  $-1.81 \text{cm}^{-1}$  である。一方、UHF、UBLYP、UB3LYP 法による D 値はそれぞれ  $0.039$ 、 $-1.290$ 、 $-0.589$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) である。UHF 法では、符号が正となるが、UBLYP 法の値は実測の傾向 (負の D 値) を再現している。このように DFT 法を用いる D 値の摂動計算法は実在系にも適用可能である事が結論された。

#### (5) 一次元鎖分子

一次元鎖分子磁性体の典型例として Mn(III) テトラシアノエチレン  $[\text{MnTBrPP}]^+ [\text{TCNE}]^-$  (2) の D 値を求めた。この系のモデルとして、マンガンポルフィリン錯体  $[\text{MnP}]^+$  (3) (これは  $[\text{MnTBrPP}]^+$  のモデル)、 $[\text{MnP}]^+ [\text{TCNE}]^-$  (4)、 $[\text{TCNE}]^- [\text{MnP}]^+ [\text{TCNE}]^-$  (5) を採用した。3 の D 値は UBLYP、UB3LYP および UB2LYP 法により、 $-3.35$ 、 $-1.55$ 、 $-0.88$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) と計算される。この系の実測値は、 $-2.30$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) であるので、UBLYP 法は実測を再現する傾向を示した。一方、4 の D 値はこれらの手法により、それぞれ、 $-2.06$ 、 $-1.01$ 、 $-0.59$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) である。また、5 の D 値は UB3LYP および UB2LYP 法により、それぞれ  $-6.43$ 、

-3.31 (cm<sup>-1</sup>)になる。このように、HDFTに立脚する摂動論によるD値は実測値解析に有効であると結論された。

(6) ジャロシンスキー・守谷パラメータ

ジャロシンスキー・守谷 (DM) パラメータはスピン間のベクトル積で書かれるスピンハミルトニアンにより、以下のように与えられる。

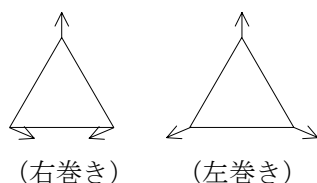
$$H_{DM} = \sum_{\langle i,j \rangle} D_{ij} \bullet [S_i \times S_j]$$

ここで、 $D_{ij}$ は反対称DM相互作用パラメータである。一方、 $D_{ij}$ 項を計算するのに使用する一般化スピン軌道 (GSO) は以下のように与えられる。

$$\psi_i(x) = \psi_i^\alpha(r)\alpha + \psi_i^\beta(r)\beta$$

ここで、 $\alpha$ および $\beta$ は上および下向きスピンを意味する。更にスピン軌道 (GSO) 相互作用は上式で与えられる。

まず、GSO HDFT法により正三角形H<sub>3</sub>ラジカルの2重項基底状態を求めると、スピンフラストレーション効果に対応して、下図のように右および左巻き三角スピン状態が縮重している。



しかし、この状態にSO相互作用を付加すると、その縮重が解消し、両状態のエネルギー差 ( $\Delta E$ ) より、D値が求まる事になる。

$$DM = \frac{\Delta E}{3^{3/2} S^2}$$

DM値の計算においては、SO相互作用をハミルトニアンに取り込んだ後で、GSO HDFT変分計算する手法 (SO-GM) と、まずSO相互作用を無視したGSO HDFT計算を行い、その後SO相互作用を摂動論で取り入れる計算 (GM-PT) を実行したが殆ど差がなかった。例えば、H<sub>3</sub>のDM値はHF、BLTP、B3LYP法を用いると、夫々GM-PT (SO-GM) 法により、13.68 (13.68)、17.12 (17.22)、16.81 (16.92) [K]であった。また、12GSO軌道を用いるCAS CI (12, 3) 法でSO相互作用を加えてDM値を求めると、14.97 [K]であった。

(7) B(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

正三角形の3スピン有機系の一例として、B(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>分子を取り上げた。DM値はGM-PT (SO-GM) 法を用いて、HF、HFS、SVWN5近似のもとで、0.843 (0.853)、3.15 (3.16)、

3.79 (3.80) [K]と計算された。従って、DM値はGM-PTとSO-GM法による差は小さいが、用いた汎関数に大きく依存する事が分かった。

以上、本基盤研究 (B) では、無機系物質に於けるDMパラメータの計算を実行する事は、今後の問題として残される事となった。しかし、方法的には何も問題は無いので、今後の展開への基礎理論の構築とソフトウェアの開発に成功したと結論される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Theoretical studies on the structure and effective exchange integral ( $J_{ab}$ ) of an active site in oxyhemocyanin (oxyHc) by using approximately spin-projected geometry optimization (AP-opt) method, T. Saito, Y. Kitagawa, M. Shoji, Y. Nakanishi, M. Ito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 2008, 456, 76-79.
- ② Regulation Mechanism of Spin-Orbit Coupling in Charge-Transfer-Induced Luminescence of Imidazopyrazinone Derivatives, Hiroshi Isobe, Syusuke Yamanaka, Seiki Kuramitsu, and Kizashi Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 132-149.
- ③ Theory of chemical bonds in metallo-enzymes VI : Manganese-oxo bonds in the photosynthesis II system, K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, Polyhedron, 26, 2216-2224 (2007).
- ④ Ab initio calculation of the Dzyaloshinskii-Moriya parameters : Spin-orbit GSO-HF, DFT, and CI approaches, R. Takeda, S. Yamanaka, M. Shoji, K. Yamaguchi, Int. J. Quant. Chem., 107, 1328-1334 (2007).
- ⑤ Ab initio studies on the zero-field splitting parameters of manganese porphyrin complexes, R. Takeda, K. Koizumi, M. Shoji,

- H. Nitta, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Polyhedron, 26, 2309-2312 (2007).
- ⑥ Assignments of the Mossbauer spectra of an inorganic [8Fe-7S] complex based on the first-principle calculations, M. Shoji, T. Saito, R. Takeda, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 446, 228-232 (2007).
- ⑦ Theoretical study of the change in the magnetism and conductivity of diethylspirobiphenalenyl, M. Takenaka, T. Taniguchi, T. Kawakami, Y. Kitagawa, M. Okumura, K. Yamaguchi, Chem. Lett., 36, 1000-1001 (2007).
- ⑧ Resonating broken-symmetry approach to diradical and polyradicals, R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Int J. Quant. Chem., 106, 3303-3311 (2006).
- ⑨ A general algorithm for calculation of Heisenberg exchange integral J in multispin systems, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 432, 343-347 (2006).
- ⑩ Hybrid-density functional study of magnetism and ligand control in Ni<sub>9</sub> complexes, M. Shoji, K. Koizumi, T. Hamamoto, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura and K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 421, 483-487 (2006).

[学会発表] (計 5 件)

- ① Theoretical studies on chemical bonding between Cu(II) and oxygen molecule in type 3 copper proteins, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, 49<sup>th</sup> Sanibel symposium, 2008, March 1.
- ② Second Derivative of Approximately Spin-Projected Energy (AP-hessian) for Diatomic Singlet Diradicals, Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, M. Shoji, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, 49<sup>th</sup> Sanibel symposium, 2008, March

- ③ Multireference density functional study of atomic and molecular magnetic systems, K. Yamaguchi, ICCMSE 2007, September, 25, Corfu, Greece.
- ④ Influence of Ionization State of Coeleneterazine on Bioluminescent Activity of Aequorin, H. Isobe, S. Kuramitsu, K. Yamaguchi, ICQC, 2006, May, 25, Kyoto, Japan.
- ⑤ Electric structure and reactivity of multicenter manganese oxides in the photosynthesis II systems, K. Yamaguchi, H. Isobe, S. Yamanaka, K. Nakata, R. Takeda, M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, ICQC, 2006, May, 25, Kyoto.

[図書] (計 2 件)

- ① First Principle Calculations of Effective Exchange Integrals for Copper Oxides and Isoelectronic Species, K. Yamaguchi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, D. Yamaki, T. Kawakami, M. Okumura, H. Nagao and S. K. Kruchinin, in NATO Series (K. Scharnburg Ed. Elsevier, 2006).
- ② The nature of effective exchange interactions, K. Yamaguchi, S. Yamanaka and Y. Kitagawa, F. Palacio et al Eds., Carbon Magnet, Elsevier, pp201-228 (2006).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山口 兆 (Yamaguchi Kizashi)

大阪大学・極限量子科学研究センター・特任教授

研究者番号：80029537

### (2) 研究分担者

川上 貴資 (Kawakami Takashi)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30321748

北河 康隆 (Kitagawa Yasutaka)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：60362612