

Title	Developments of Broken Symmetry, Resonating Broken Symmetry, and Symmetry Adapted Multi-reference Methods for Radical Systems
Author(s)	武田, 亮
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47654
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	たけ だ りょう 武 田 亮
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 20871 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学 位 論 文 名	Developments of Broken Symmetry, Resonating Broken Symmetry, and Symmetry Adapted Multi-reference Methods for Radical Systems (ラジカル系のための共鳴、非共鳴の対称性の破れた手法、そして対称許容な多参照手法の開発と適用)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 山 口 兆 (副査) 教 授 宗 像 利 明 教 授 篠 原 厚

論 文 内 容 の 要 旨

量子化学において難しいとされる、巨大ラジカル系のための計算手法の開発、実装、そして適用を行った。研究の軸は2つある。1つは、巨大な金属錯体の磁気異方性パラメータを量子化学計算により求める手法の研究である。そしてもう1つは、特に難しいとされる、多数のラジカルを含む系の計算手法の研究である。

磁性パラメータの開発

巨大金属錯体に適用可能な、磁気異方性パラメータを量子化学的に計算する手法の開発等を行った。扱う磁性パラメータは、零磁場分裂 (ZFS) 定数と、Dzyaloshinskii-守谷 (DM) 定数である。過去の磁気異方性パラメータを計算する手法は、配置間相互作用 (CI) 法を元にしたものが主流だったが、CI 法は計算量上の問題で巨大系に適用する事が難しく、単分子磁石のような巨大金属錯体には適用ができなかった。そこで、計算量の少ない密度汎関数理論 (DFT) を元にして少ない計算機資源で計算を行う事のできる手法とプログラムを開発した。

ZFS 定数 [1,2]

DFT の結果から ZFS 定数 D , E とその主軸を求める計算手法の導出と、そのプログラム開発を行った。主なターゲットは、次世代のメモリ材料として期待されている単分子磁石、あるいは単次元鎖磁石である。これらは零次元、あるいは一次元の巨大磁性金属錯体であり、高精度量子化学計算は事実上 DFT でしか行えない。ZFS の元となる3つの相互作用、1電子、2電子スピン軌道相互作用とスピン双極子間相互作用のうち、金属錯体で支配的となる1電子スピン軌道相互作用 (SOC1) を用いて、スピン分極 DFT (UDFT) の結果から摂動的に求めた。単分子磁石 (図1) を含む、いくつかの系に適用したところ、UDFT の手法のうち UBLYP が特によく実験値を再現する傾向が見られた。

その結果を受け、本手法を用いて、単次元鎖磁石において非金属の架橋配位子が金属錯体の磁気異方性に与える影響を調べた。計算対象の単次元鎖磁石は金属錯体と非金属の架橋配位子とが交互にならんだ構造をしており、フェリ磁性を示す。金属錯体単体と、配位子を付けたもの (図2) を計算した結果を比較すると、架橋配位子は磁気異方性にはほとんど影響がないことが分かった。

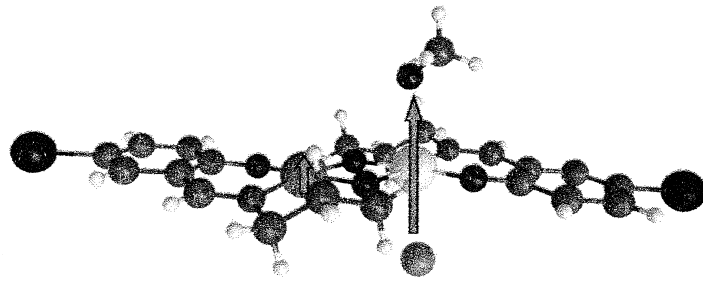


図 1. 単分子磁石[Mn(III)-Cu(II)(Br-sap)₂Cl(MeOH)] ($S=5/2$ 、 $D=-1.81 \text{ cm}^{-1}$)

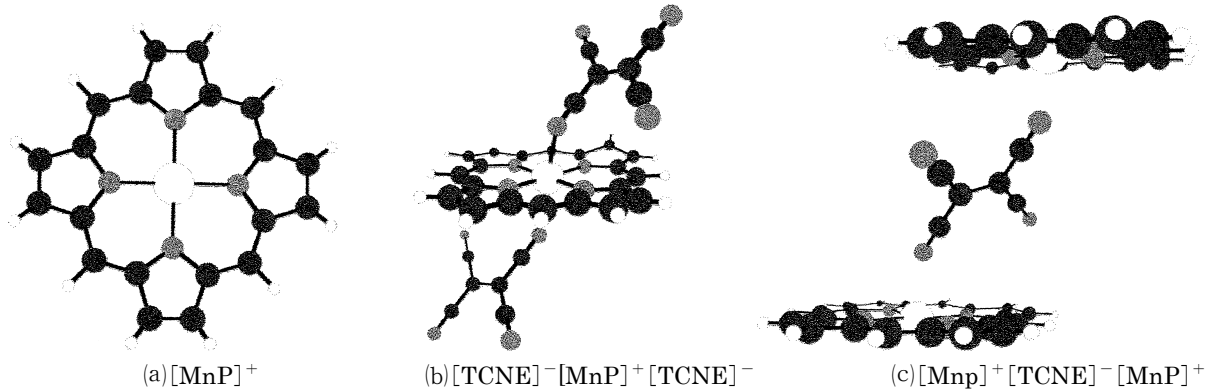


図 2. 計算したクラスター

DM 相互作用パラメータ [3,4]

DM 相互作用パラメータを量子化学計算により求める手法を世界で初めて導出した。DM 相互作用 (図 3) は非平行なスピンの間に働く相互作用であり、スピンプラストレーション系では特に強くなる。今回ターゲットとした系は正三角形型分子である。図 4 はその一例である。この系では、二重項状態の分子内スピン配列が、図 5 のように右回りと左回りの 2 種類の螺旋型の配列となる。2 状態はほぼ縮退するが、DM 相互作用により僅かに分裂する。ここでも最終的には遷移金属錯体をターゲットとするため、その場合の DM 相互作用において支配的となる SOC1 のみを用いて計算する手法とプログラムを開発した。

$$H = \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{d}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$$

特に、 \mathbf{d}_{ij} が \mathbf{S}_i 、 \mathbf{S}_j と直交する時、

$$H = \sum_{\langle i, j \rangle} d_{ij} S_i S_j \sin \theta_{ij}$$

ここで、 θ_{ij} は \mathbf{S}_i 、 \mathbf{S}_j のなす角度。

全て直交する時、絶対値が最も大きくなる

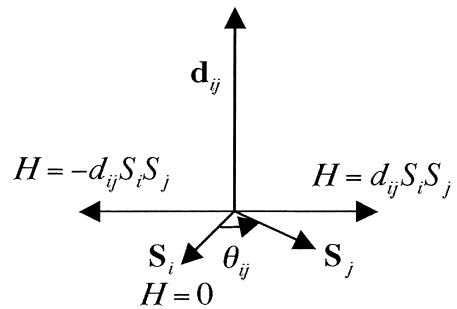


図 3. DM 相互作用

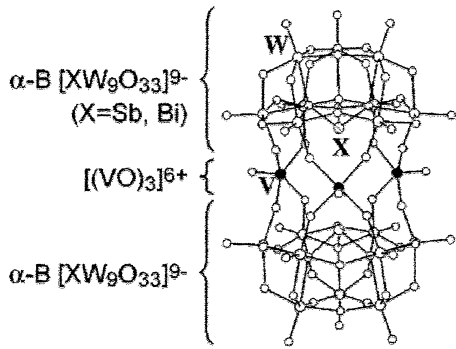


図4. 分子内で螺旋磁性の発現する単分子磁石¹

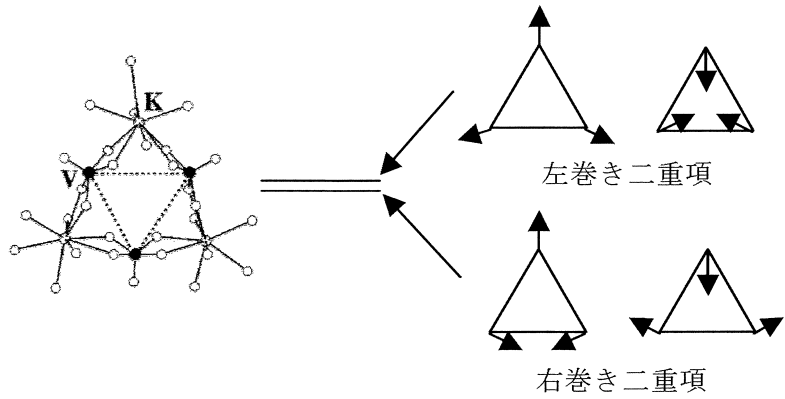


図5. 螺旋スピン配列（一回転は720°）

小さなモデル系でテスト計算を行ったところ、DFTは高精度なCI法よりも多少過大評価する傾向にあるものの、近い結果を与えることが分かった。金属錯体での計算や、より複雑な系での計算は今後の課題である。中でも、近年注目されている、片回りの螺旋磁性が優先的に発現する新規な物質であるカイラル磁性体（図6）や量子スピン液体（図7）への展開を目指している。

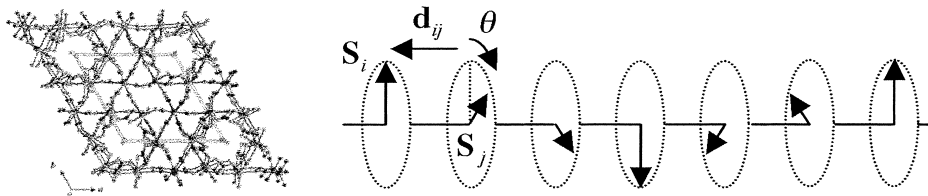


図6. カイラル磁性体²とカイラル磁性

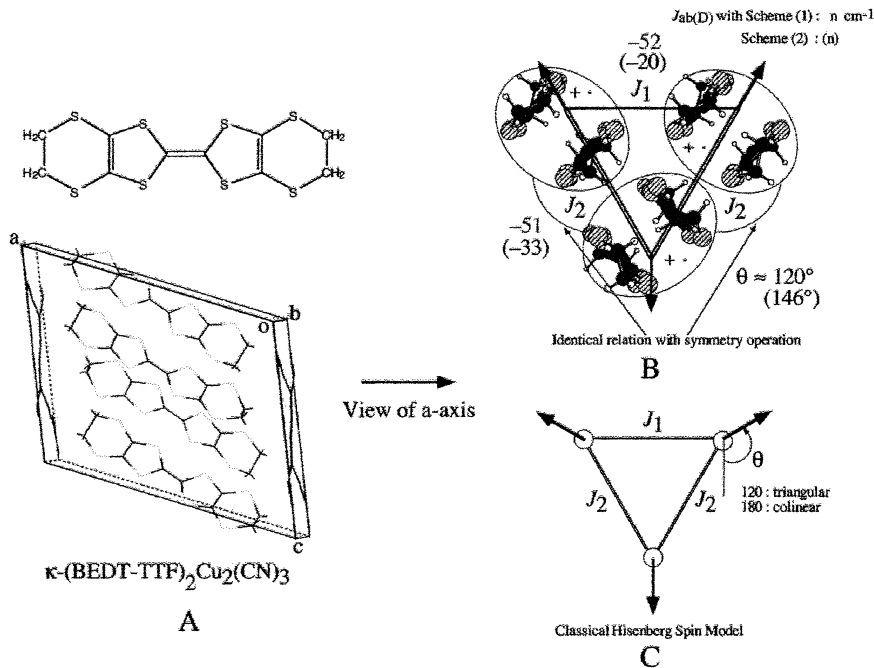


図7. 量子スピン液体³

¹ T. Yamase, E. Ishikawa, K. Fukaya, H. Nojiri, T. Taniguchi, T. Atake, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 8150-8157.

² H. Imai, K. Inoue, K. Kikuchi, Y. Yoshida, M. Ito, T. Sunahara, S. Onaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**(42) (2004) 5618-5621.

³ T. Kawakami, T. Taniguchi, M. Shoji, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **455** (2006) 133-139.

多数のラジカルを含む系の計算手法の開発 [5]

多数のラジカルを含む系、あるいはスピン分極の大きい系は、量子化学計算が非常に難しいことで知られている。そのような系のための高精度計算手法としては UDFT の他に UNO-CASCI 法と呼ばれる手法が主に使用されるが、波動関数ベースの手法である UNO-CASCI 法の場合はスピンサイトが増えると計算量が発散してしまうという問題がある。そのため、例えば五員環、六員環を非常に多く含む有機磁性体のスピン間の磁氣的相互作用を計算する場合には、環上に現れるスピン分極のため、現状では UDFT しか使えない場合も多い。

そこで、主にバンド計算で用いられている共鳴 Hartree-Fock (HF) 法の簡易軽量版である共鳴 HF CI 法に注目し、この手法を複数ラジカル系のための波動関数ベースの高精度計算として利用するため、その性質の研究と簡便な利用法の開発、そしてプログラムの開発を行った。この手法は原子軌道 (AO) を使う原子価結合 (VB) 法と似た手法ではあるが、共鳴 HF CI 法ではより一般的な軌道を使用するため、スピンが非局在化することが可能となり、分子軌道法の延長上で、より一般的な計算を行う事ができる (図 8)。

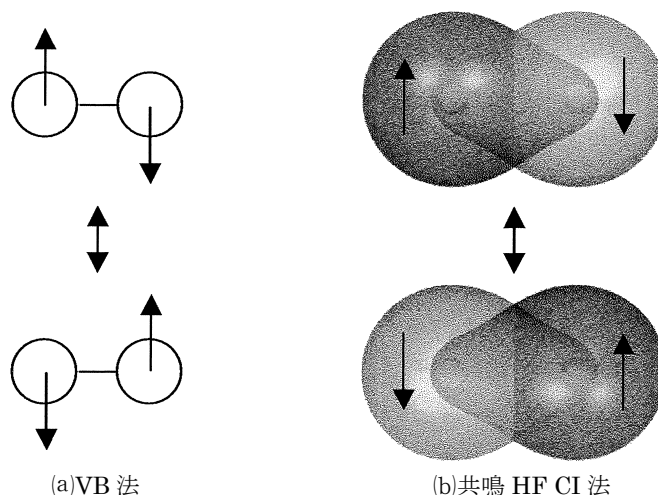


図 8. VB 法と共鳴 HF CI 法の比較

計算の結果、UNO-CASCI 法はスピン分極が小さい場合に計算コストを減らす事ができるのに対し、共鳴 HF CI 法は逆にスピン分極が大きい場合に計算コストを減らしやすい事が分かった。図 9 は H_4 モデル分子の乖離計算の例であるが、それぞれの手法のうち、凡例上部にあるものほど計算量が少ない。このことから、スピン分極の大きさに合わせて手法を選ぶ事により、計算コストを節約できることが期待できる。

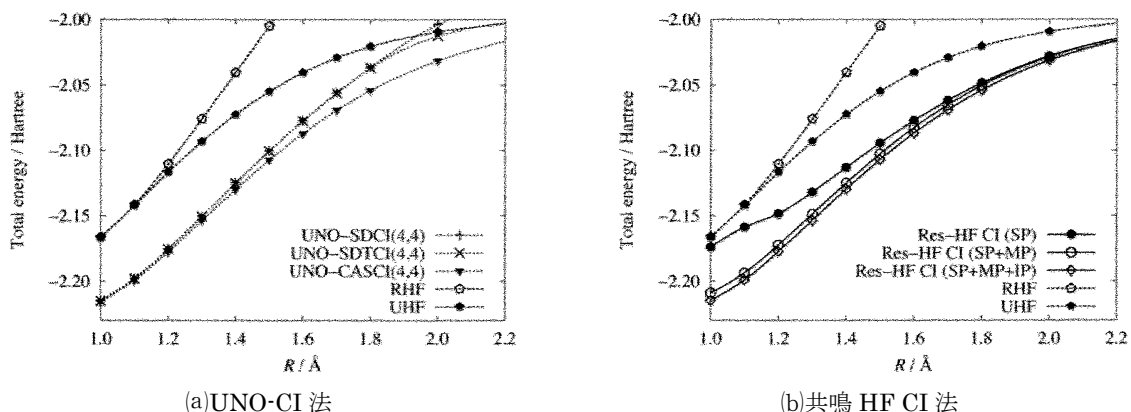


図 9. H_4 モデル分子での計算量の削減

また、UDFT は本来現れるべきでないスピン密度が現れてしまう、スピンコンタミネーションという現象による誤差が含まれることが知られている。この改善のために、共鳴 HF CI 法と UDFT のアイデアを融合した共鳴 DFT CI 法を開発した。そのプログラムの開発も行った。これにより、UDFT の結果を改善することに成功した (図 10)。ただ、若干振る舞いに異常が見られ、何らかの改善が必要であることが示唆された。

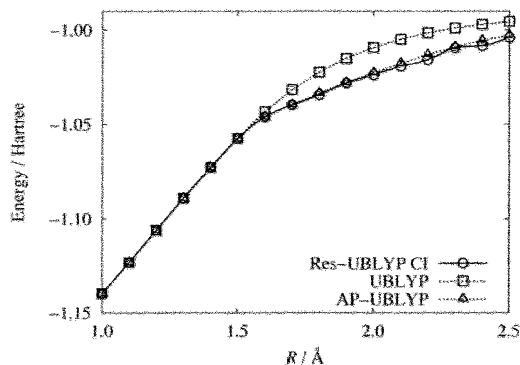


図 10. 水素分子における共鳴 DFT CI 法 (Res-UBLYP CI) の結果

論文審査の結果の要旨

近年になり合成された、単分子磁石、スピンプラストレーション系、有機磁性体などといった物質は、その特異な性質から非常に注目を集めている。しかし、これらは巨大なラジカル系であり、第一原理量子化学計算により解析するには未だ多くの理論的困難が存在する。そこで本論文では、巨大なラジカル系を計算する為の第一原理量子化学計算手法の開発を行った。以下にその内容を示す。

1. 巨大系における磁気異方性パラメータの第一原理量子化学計算手法の開発

近年、単分子や単次元鎖で磁石のような性質を持つ単分子磁石や単次元鎖磁石が合成され、ナノサイズのメモリデバイスや量子ビットとしての応用性が期待されている。ある一方向に優先的にスピンの螺旋状に配列するカイラル磁性体も、その特異な非線形光学効果により注目されている。また、スピンプラストレーションによりスピンの極端に傾く、単分子磁石や量子スピン液体なども、その特異な性質から注目されている。これらの特徴は零磁場分裂や Dzyaloshinskii-守谷 (DM) 相互作用などといった、磁気異方性により発現する。その磁気異方性を第一原理量子化学計算により解析するには、零磁場分裂に関しては、従来は波動関数ベースの手法が用いられてきた。しかし、これらの系は多くのスピンを持つ巨大なラジカル系であり、従来の手法では計算量が発散するため解析できなかった。本論文では、密度汎関数法 (DFT) を用いた計算量の少ない計算手法を開発し、その問題を解決した。また、DM 相互作用に関してはまだ計算例はなく、その相互作用を解析する手法を新規に開発した。

2. スピンサイトの多い系のための波動関数ベースの第一原理量子化学計算手法の開発

1 では DFT を用いたが、波動関数ベースでも計算量をできる限り抑える手法が開発できれば、DFT では得られない知見が得られることになる。本論文では、対称性の破れた関数を共鳴させた配置間相互作用法 (Res-BS CI) と UHF 自然軌道を用いた配置間相互作用法 (UNO-CI) に注目し、これらの手法を巨大なラジカル系にも適用可能にするための高精度な近似法の開発を行った。その結果、系のスピン分極の強さを基準にすることにより、計算量を大幅に削減できる可能性が示唆された。

多くのスピンサイトを持つ系はごくありふれた存在であり、上記のような特異な例以外にも、例えば遷移金属錯体や π 共役系などがある。これらの系を出来る限り少ない計算量で解析する事は、量子化学における永遠の課題である。武田君は先ず、そのような系のための唯一の計算手法である DFT を用いる事により、従来の手法よりはるかに少ないコストで磁気異方性の解析を行う事を可能にした。また、その現状に満足せず、従来の方法を改善する手法の開発も行った。これらの手法は第一原理量子化学計算による新規物質の解析や設計において重要な貢献をするものである。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。