

課題名 (タイトル) :

磁気物性のための量子化学理論

利用者氏名 : 吉澤 輝高

所属 : 和光研究所 基幹研究所 次世代分子理論特別研究ユニット

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

現在、分子 1 つを最小の磁石として利用することにより、従来の磁気メモリの性能を劇的に向上させる次世代デバイスの開発を目標とする研究が盛んになされている。しかしながら、この開発には、分子の全電子スピンを的確に操作・制御する高度な合成技術が必要とされる。現状としては、極低温でのみ分子は磁石となり、少しでも高い温度で利用するためには、実験的アプローチによる分子設計だけでは不十分で、分子内の磁氣的相互作用を、分子中の固有原子ごとに解析できる計算法が必要であると我々は考える。

そこで、我々は分子中の磁氣的相互作用を正確に記述するために、相対論的 1 電子ハミルトニアンを利用し、分子のスピン状態 (Zeeman 分裂) を記述するため、配置間相互作用 (CIS) を考慮できる波動関数を用いた。さらに、密度汎関数法を利用することにより電子相関効果も考慮した。そして、得られた各状態の全電子エネルギー E_i を利用し、磁化率を次式により計算した。

$$\chi = \frac{N}{k_B T} \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{\partial E_i}{\partial H} \right)_{H=0}^2 \exp \left[-\frac{E_i^{(0)}}{k_B T} \right]}{\sum_{i=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{E_i^{(0)}}{k_B T} \right]} \quad (1)$$

$$- \frac{N}{k_B T} \left(\frac{\sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{\partial E_i}{\partial H} \right)_{H=0} \exp \left[-\frac{E_i^{(0)}}{k_B T} \right]}{\sum_{i=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{E_i^{(0)}}{k_B T} \right]} \right)^2$$

ここで、 H は外部磁場、 T は温度、 k_B はボルツマン定数、 N はアボガドロ定数である。

2. 具体的な利用内容、計算方法

本研究室で開発したプログラムを RICC でコンパイルし、計算を実行した。今回は、実験値のある 2 重項分子 NO と NO₂ を取り扱った。分子構造は実験値を用い、基底関数には cc-pVTZ を用いた。相対論的ハミルトニアンとして、スカラー補正には 3 次 Douglas-Kroll

(DK3)法を利用し、スピン-軌道相互作用の記述には DK1 法を用いた。汎関数には B3LYP を選択した。

3. 結果

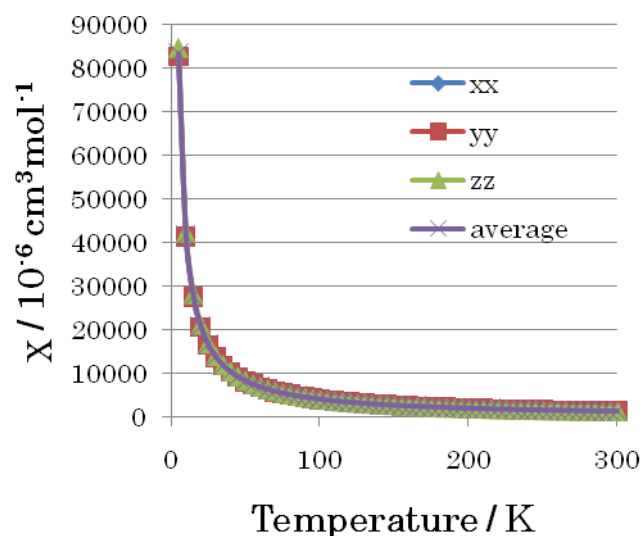


Figure 1. 計算された NO の磁化率曲線

Fig. 1 は NO の磁化率の温度依存性を示しており、常磁性体について良く知られているように、磁化率は温度に反比例した。今回、NO を Z 軸上におき、3 つの軸にそれぞれ 0.001 au の磁場を掛けたが、図からわかるように磁化率の異方性は大きくなかった。

Table 1. 2 重項分子の磁化率の計算値と実験値

Molecule	Method	χ 10 ⁻⁶ cm ³ /mol	Expt.
NO	UHF-CIS	2524.1	1461 (293K)
	B3LYP-CIS	1415.6	
NO ₂	UHF-CIS	1807.4	150 (408K)
	B3LYP-CIS	1807.0	

Table 2 では、計算された磁化率を実験値と比較した。NO では B3LYP を使うと、実験値に非常に近い値が得られた。一方、NO₂ では UHF と B3LYP の値に差はないが、実験値との差が大きい。

4. RICC の継続利用を希望の場合は、これまで利用した状況（どの程度研究が進んだか、研究においてどこまで計算出来て、何が出来ていないか）や、継続して利用する際に行う具体的な内容

今回の計算は開発したプログラムのテスト計算であるが、今後は計算時間のかかる大きい分子を取り扱う予定である。