

## 第一原理計算によるスピンに対するトルク

(京大院工) °西川潤, 原誉明, 瀬波 大土, 立花 明知\*  
 \*[akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp](mailto:akitomo@scl.kyoto-u.ac.jp)

## [背景]

電子のスピンが関わる化学結合を理解することは、スピン軌道相互作用による遷移金属の様々な興味深い物性や、スピン自由度のあるボーズ・アインシュタイン凝縮の時間依存性や磁場依存性をもったスピン交換ダイナミクス、電子スピンを活用するデバイスなどを研究する上で重要だと考えられる。そのための一つの有効な手段として、スピンベクトルの向きを回転させるトルク（スピントルク）を用いる手法が挙げられる。

具体的には文献[1]にて提案された、スピン角運動量密度演算子  $\hat{\sigma}_e(\vec{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r})\hat{\sigma}\hat{\psi}(\vec{r})$  の時間微分からでてくる 2 項、スピントルク ( $\hat{t}_e^k(\vec{r})$ ) とツェータ力 ( $\hat{\zeta}_e^k(\vec{r})$ ) に注目してこれらの評価を行う。これらの量は次の式で定義される。

$$\hat{t}_e^k(\vec{r}) = -\varepsilon_{lnk}\hat{t}_e^{ln}(\vec{r}),$$

$$\hat{\zeta}_e^k(\vec{r}) = -c\partial_k\left(\hat{\psi}(\vec{r})\gamma^k\frac{1}{2}\hbar\sigma^k\hat{\psi}(\vec{r})\right).$$

ここで、 $\hat{\psi}(\vec{r})$  は電子の場の演算子、 $\gamma^k$  はディラックの  $\gamma$  行列である。 $\hat{t}_e^{\mu\nu}(\vec{r})$  はストレステンソルで、

$$\hat{t}_e^{\mu\nu}(\vec{r}) = \frac{i\hbar c}{2}\left[\hat{\psi}(\vec{r})\gamma^\mu\hat{D}_{e\nu}(\vec{r})\hat{\psi}(\vec{r}) - \hat{D}_{e\nu}^\dagger(\vec{r})\hat{\psi}(\vec{r})\gamma^\mu\hat{\psi}(\vec{r})\right],$$

$$\hat{D}_{e\mu}(\vec{r}) = \partial_\mu - i\frac{e}{\hbar c}\hat{A}_\mu(\vec{r}).$$

として定義されている。ここで  $\hat{A}(\vec{r})$  は電磁場のベクトルポテンシャルである。このストレステンソルは非相対論的極限において、分子内の電子の化学結合の性質を明らかにすることが確認されている。

これらのスピントルクとツェータ力を、相対論を取り入れた第一原理計算で得られる波動関数から計算しスピンの向きを動かす力すなわちトルクが、波動関数に対して局所的にはどのように作用しているのかを示す。本研究ではアルカリ金属原子や遷移金属原子の 2 量体の基底状態やいくつかの励起状態に対してこれらの量を計算し比較することによりその性質を議論する。

## [計算方法]

Sc<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub> クラスタについて、Dirac08 program package [2] を用いて非経験的分子軌道法による基底状態の相対論的電子状態計算を行う。基底関数について、Li は 6-311G\*\*, Na は 6-311G\*, K, Rb は Dyal's double-zeta basis set, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn は 3-21G を使い、Dirac-Coulomb ハミルトニアンを用いて Dirac-Fock 法、CI 法による 4 成分全電子計算を行う。さらに Li<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, K<sub>2</sub> のクラスタについては原子間距離を変えて計算を行う。また定常状態ではスピントルクを打ち消し合うと考えられるツェータ力についても計算を行い、スピントルクとツェータ力を図式化する。なおスピントルク、ツェータ力の計算には MRDFT program package [3] を用いる。

[結果]

$\text{Li}_2$ ,  $\text{Na}_2$  クラスターの基底状態( $^1\Sigma_g^+$ )、及び3つの励起状態( $^3\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^3\Pi_u$ )について、それぞれ原子間距離を変化させ、スピントルクとツェータ力を比較した。 $\text{Li}_2$  について再安定な原子間距離である  $5.29\text{Bohr}(2.8\text{ \AA})$  では、基底・励起状態を問わず原子-原子間に大きなスピントルクがみられる。そこから原子間距離を離れた状態では、原子間のスピントルクは徐々に減少していく。このとき、 $^3\Sigma_u^+$  状態の原子間のスピントルクは他の状態に比べて急速に減少し、 $7.56\text{Bohr}(4.0\text{ \AA})$  では図 2(b)に表わされるように原子間のスピントルクが小さな値をとっている。现阶段では  $\text{Na}_2$  にはこれほどはっきりした傾向は見えておらず更なる検討の余地がある。

この局所的なスピントルクの可視化は全く新しい試みであり、今後も定性的に内容を検討していく必要がある。発表当日はアルカリ金属、遷移金属のデータを網羅的に紹介する。

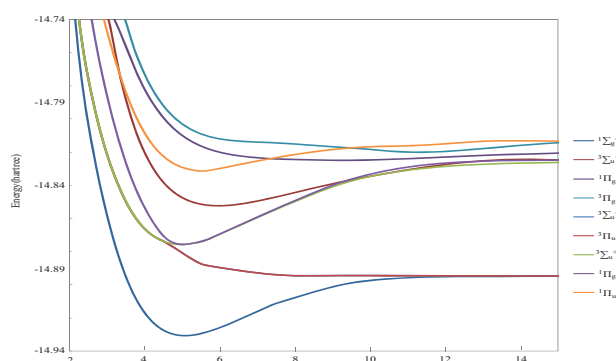


図 1.  $\text{Li}_2$  ポテンシャルエネルギー曲線

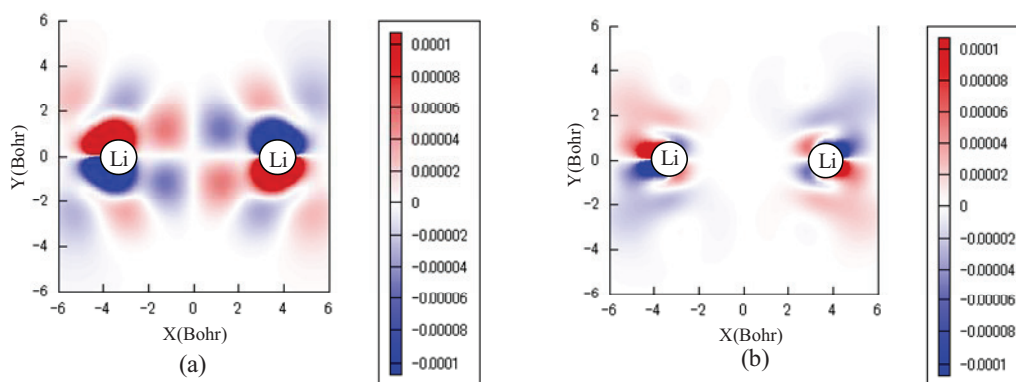


図 2. (a)  $\text{Li}_2$  原子間距離  $7.56\text{Bohr}$  のスピントルク (a)  $^3\Pi_u$  状態, (b)  $^3\Sigma_u^+$  状態

[参考文献]

- [1] A. Tachibana, J Mol Model (2005) 11, 301-311; A. Tachibana, to be published.
- [2] L. Visscher, et al., “Dirac, a relativistic ab initio electronic structure program”, Release DIRAC08 [computer program]. Version 0. 2008.
- [3] M. Senami, K. Ichikawa, K. Doi, P. Szarek, K. Nakamura, and A. Tachibana, Molecular Regional DFT program package, ver. 3 (Tachibana Lab., Kyoto University, Kyoto, 2008).