

スピン軌道相互作用を考慮した長距離補正 DFT

(理化学研究所¹, JST-CREST²) ○中田 彩子^{1,2}, 常田 貴夫^{1,2}, 平尾 公彦^{1,2}

【緒言】 近年、電荷だけでなく電子スピンも制御するスピントロニクス分野の研究が盛んになってきている。電子スピン制御においては、スピン軌道相互作用はスピン歳差運動やスピン分離を決定する重要な要素であるため、その理論的再現にはスピン軌道相互作用を含む相対論効果を考慮した理論が必要である。密度汎関数理論(DFT)に基づく相対論計算は、少ない計算コストで相対論効果と電子相関の双方を考慮することができる有力な手法の一つと言える。しかし、従来の DFT には長距離交換相互作用の欠如という重大な問題があった。我々は、この問題を解決するため、長距離補正(LC)法[1,2]を提案してきた。LC 法では、交換相互作用を長距離成分と短距離成分に分割し、長距離相互作用を Hartree-Fock (HF)交換で、短距離相互作用を交換汎関数で表す。この方法により、軌道エネルギーやファンデルワールス結合など、従来の DFT では再現できなかった物性の定量的再現に成功するなど、多くの問題を解決してきた。時間依存 DFT (TDDFT) 計算において、LC 法は電荷移動励起など電荷分布変化の大きい励起の計算精度を大きく改善する。特に、スピン軌道相互作用を介したスピン禁制遷移では、電荷分布が大きく異なる軌道間の遷移が主であるため、TDDFT 計算でスピン禁制遷移を再現するには LC 法が必須である。本研究では、LC 法を用いた相対論計算、特にスピン軌道相互作用を考慮した計算を行い、精度の検証を行う。

【方法】 本研究では、相対論効果を考慮するために 2 成分 zeroth-order regular approximation (ZORA)法を用いた。LC 法を用いた ZORA 計算では、基底状態の電子エネルギーは以下のように計算する。LR は長距離、SR は短距離交換成分を表している。

$$E_{\text{ZORA}} = T_{\text{ZORA}} + V_{\text{Ne}} + J - K_{\text{HF}}^{\text{LR}} + E_{\text{x}}^{\text{SR}} + E_{\text{c}} \quad (1)$$

$$\hat{T}_{\text{ZORA}} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \quad (2)$$

この式では、運動エネルギーの Pauli スピン行列項($\boldsymbol{\sigma}$)を介してスピン軌道相互作用が考慮されている。これにより、長距離 HF 交換演算子には次のように α - β 間の相互作用が加わる。

$$K_{\mu\nu}^{\text{LR}} = \sum_{\kappa,\lambda} p_{\kappa,\lambda} \left\langle \phi_{\mu} \phi_{\kappa} \left| \frac{\text{erf}(ar_{12})}{r_{12}} \right| \phi_{\lambda} \phi_{\nu} \right\rangle, \quad p = \begin{pmatrix} p_{\alpha\alpha} & p_{\alpha\beta} \\ p_{\beta\alpha} & p_{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (3)$$

ZORA 法は Dirac 方程式の 2 成分近似であるが、軌道エネルギーを次のように補正することで Dirac 方程式の解に近づけることができる(scaled ZORA 法)。

$$\varepsilon_i^{\text{scaled}} = \frac{1}{1 + \left\langle \phi_i \left| \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \left(\frac{c}{(2c^2 - V)} \right)^2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \right| \phi_i \right\rangle} \varepsilon_i^{\text{ZORA}} \quad (4)$$

TDDFT 計算では(4)式でスケールした軌道エネルギーを用いる。さらに、TDDFT 計算でスピン軌道相互作用を考慮する場合には、 α - β 間の相互作用を取り扱うために短距離 DFT 交換項のスピン密度依存性も考慮する必要がある。以上の方法を GAMESS ver. 2009 に実装して計算を行った。

【結果】 LDA, BLYP, B3LYP, LC-BLYP 汎関数による DFT 計算の軌道エネルギーを用いて Ar 原子の $3p$ 軌道及び Kr 原子の $4p$ 軌道からのイオン化エネルギーを見積もった結果を表 1 に示す。非相対論計算(NR)、スピン軌道相互作用を無視した scaled ZORA 計算(SR)、スピン軌道相互作用を考慮した scaled ZORA 計算(SO)の 3 種類の結果を示してある。基底関数は aug-cc-pVTZ を用いた。まず、NR、SR、及び SO 計算の結果を実験値と比較すると、希ガス原子が長距離交換の影響が最も小さい系であるにもかかわらず、どの場合でも LC-BLYP が最もよくイオン化エネルギーを再現した。次に $P_{1/2}$ と $P_{3/2}$ の分裂幅を比較すると、pure 汎関数 (LDA と BLYP) に比べ、HF 交換を含む B3LYP や特に LC 法を用いた計算では分裂幅が大きくなることが分かる。また、表 2 に示された非占有 p 軌道の分裂幅を見ると、非占有軌道に関しては LC 法を用いると分裂幅が小さくなる傾向があることが分かった。これらの違いは、含まれる HF 交換の割合に応じて $\alpha\beta$ 電子間の相互作用の大きさが変わるためだと考えられる。LC 法を用いて適切に HF 交換を含めることにより、スピン軌道相互作用による励起状態の分裂を適切に記述できることが期待される。スピン軌道相互作用を取り込んだ LC-TDDFT 計算の結果は当日示す。

表 1. Ar 原子及び Kr 原子の p 軌道からのイオン化エネルギー [eV]

			LDA	BLYP	B3LYP	LC-BLYP	Exptl.
Ar	NR	3P	10.406	10.158	11.581	14.403	
		SR	10.389	10.144	11.565	14.384	
	SO	$3P_{3/2}$	10.324	10.080	11.500	14.319	15.759
		$3P_{1/2}$	10.511	10.266	11.694	14.516	15.937
		Splitting	0.187	0.186	0.194	0.197	0.178
Kr	NR	4P	9.426	9.127	10.387	13.157	
		SR	—	9.105	10.368	13.129	
	SO	$4P_{3/2}$	7.816	9.213	10.178	12.933	14.000
		$4P_{1/2}$	8.340	9.779	10.757	13.534	14.665
		Splitting	0.524	0.565	0.579	0.601	0.665

表 2. Ar 原子及び Kr 原子の非占有 p 軌道のエネルギー [eV]

			LDA	BLYP	B3LYP	LC-BLYP
Ar	SO	$4p_{3/2}$	1.867	1.633	1.958	3.001
		$4p_{1/2}$	1.852	1.619	1.945	2.990
		Splitting	0.015	0.014	0.013	0.011
Kr	SO	$5p_{3/2}$	1.651	1.204	1.526	2.471
		$5p_{1/2}$	1.606	1.161	1.488	2.439
		Splitting	0.045	0.043	0.039	0.032

[1] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3540 (2001).

[2] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **120**, 8425 (2004).