

【序】 二酸化マンガンの結晶が螺旋磁性（ヘリマグネティズム）を持つことが発見されて以来、螺旋スピン構造を持つ結晶がいくつも発見されている。また、結晶だけでなく、単分子で螺旋スピン構造を持つものもいくつか発見されている。我々は螺旋スピンを持つ正 n 角形 (n は奇数で、対称性は D_{nh}) のモデル分子を使って、螺旋スピン状態においてスピン軌道 (SO) 相互作用がどのような役割を果たしているかについての研究を第一原理的に行ってきた。それにより、SO 相互作用が存在しなければ螺旋の回転方向によってエネルギーは変わらないが、SO 相互作用が存在すればどちらか一方の回転方向をとった状態の方が安定となることが第一原理的に示された。また、 n の大きさと偶奇によって回転方向と回転数が決まることも分かった。スピン密度の空間構造は古典スピンから予想されるものとは異なり、720 度回転を基調とする量子スピンのなものであった。

これまでの研究では計算手法として Hartree–Fock (HF) 法からの摂動として SO 相互作用を取り扱ってきたが、本研究では配置間相互作用 (CI) 法を用いてより厳密性を増した議論を行う。SO 相互作用のない場合、Full CI 法を用いるとスピン制限の有無に関わらず同じ結果を与え、スピン演算子 \hat{S}_z , \hat{S}^2 の同時固有状態になる。そのため、基本的に螺旋スピン状態は現れない。状態が縮退している場合はうまく線形結合をとることによって螺旋スピン状態を作ることも可能であるが、そのような状態を作ることに必然性はない。しかし、SO 相互作用を含めると CI 法を用いてもスピン演算子の同時固有状態となる必要はなく、螺旋スピン状態が自発的に発現する可能性がある。本研究では実際にモデル分子を使って計算を行い、そのエネルギーやスピン密度などのプロパティの傾向を調べた。

【理論的背景】 SO 相互作用は 1 次の相対論効果であり、以下の Hamiltonian で表される。

$$\hat{U} = \frac{1}{i} \sum_j \hat{\mathbf{V}}(\mathbf{r}_j) \cdot \hat{\mathbf{S}}(w_j) \quad (1)$$

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

ここで、 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ は原子核の作る電場である。この Hamiltonian はスピン演算子 \hat{S}_z , \hat{S}^2 と交換しないため、CI 法においてスピントリップ励起された配置間でも相互作用が生じる。これにより、一般に状態はスピン演算子の固有状態にはならない。この SO 相互作用を含めた CI 法を SO-CI 法と呼ぶことにする。

また、MO 自体を最初からスピノルとして取り扱うことも可能であり、これを一般化スピン軌道 (GSO) と呼ぶ。GSO を使った HF 法を一般化 HF (GHF) 法と呼び、SO 相互作用を含めた GHF 法を SO-GHF 法と呼ぶことにする。GHF 法では SO 相互作用がなくてもスピン傾斜した状態が最安定になる場合がある。この正当性についてはスピン非制限 HF (UHF) 法と同様の議論があるが、一次近似としては適当であると思われる。また、GSO を出発点として CI 法を行うこともできる。Full CI 法の場合はスピン制限軌道を使った場合と同じになるが、 \hat{S}_z , \hat{S}^2 の固有値に関する制限が一切ないため、あらゆるスピン固有値を持った状態が同時に

求められる。

【計算と結果】 リング状 H_n モデル分子 ($n = 3 \sim 7$) について Full CI 法で計算を行った。最近接核間距離は 1 \AA で統一した。SO 項を含めた場合と含めない場合との両方で計算を行った。基底関数には STO-3G を使った。計算には独自に開発したプログラムを使用した。

計算結果のエネルギーを表 1 に示す。非相対論的な場合は縮退していた状態が、SO 相互作用を含めると 2 つに分かれた。 H_3 の SO-CI 基底状態のスピンドensityを見ると (図 1a)、スピンドensityは左向きに 720 度回転していることが分かる。第一励起状態 (図 1b) では逆に右向きに 720 度回転している。一方、 H_5 の SO-CI 基底状態のスピンドensityは (図 1c) 右向きに 720 度回転しており、第一励起状態 (図 1d) は逆向きになっている。そして、 H_7 では基底状態 (図 1e) が左向き 1440 度回転、第一励起状態 (図 1f) が右向き 1440 度回転になっている。これは GHF 法からの摂動を用いた前回までの研究や、SO-GHF 法を用いた場合と同様の結果である。従って、スピンドensityの回転方向と安定性の大きな関係は平均場近似で十分記述できることが分かる。

表 1. 最低 2 状態のエネルギー。CI は非相対論的 CI 法を、SO-CI は SO 相互作用を含めた CI 法を表す。スピンドensity反転しただけの状態は同じ状態とみなした。

| n | 3 | | 5 | | 7 | |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | CI | SO-CI | CI | SO-CI | CI | SO-CI |
| エネルギー | -1.3643891 | -1.3643856 | -2.5202619 | -2.5202586 | -3.6108677 | -3.6108634 |
| /Hartree | | -1.3643928 | | -2.5202651 | | -3.6108721 |

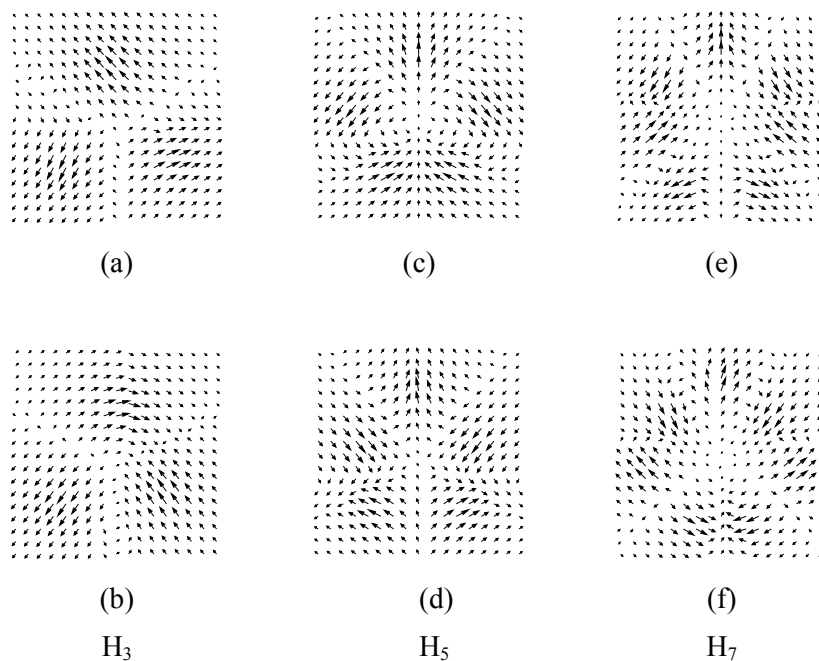


図 1. H_n のスピンドensity。上段は基底状態。下段は第一励起状態。