

## 3P088

### 一般化スピン軌道を使った高精度第一原理計算と分子への適用

(阪大院理) ○武田 亮、庄司 光男、山中 秀介、山口 兆

【序】 一電子スピン軌道相互作用 (SOC1) を含めた配置間相互作用法 (CI)、密度汎関数法 (DFT) のプログラムを開発し、螺旋磁性体の計算を行った。螺旋磁性はスピンプラストレーションが発生する系において見られるが、特に Dzyaloshinskii–Moriya (DM) 相互作用

$$H_{DM} = \mathbf{D} \cdot [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] \quad (1)$$

が存在すると、 $\mathbf{D}$  の向きに対して右回りと左回りでエネルギーに差が生じる。本研究では DM 相互作用を引き起こす SOC1 を第一原理的に取り扱い、 $\mathbf{D}$  を第一原理的に算出した。

【理論】 SOC1 ハミルトニアンは次の通りである。

$$\hat{H}_{SOC1} = \frac{1}{i} \sum_i \hat{\mathbf{V}}(\mathbf{r}_i) \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (2a)$$

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

ここで、 $\mathbf{E}$  は核ポテンシャルの作る電場で、 $\hat{\mathbf{s}}$  はスピン演算子である。 $\hat{H}_{SOC1}$  は上記のような形でスピン演算子を含むので、 $\hat{S}^2$  や  $\hat{S}_z$  と交換しない。そのため、一般にはスピンの傾斜した状態が発現する。傾斜したスピンは

$$Sp(\delta, \theta, \phi) = e^{-i\hat{S}_y \phi/2} e^{-i\hat{S}_z \theta/2} e^{i\delta} \alpha = e^{i(\delta - \phi/2)} \cos(\theta/2) \alpha + e^{i(\delta + \phi/2)} \sin(\theta/2) \beta \quad (3)$$

と記述されるので、分子軌道 (MO) も同様に2成分で表される必要がある。

$$\psi_i(x) = \sum_j (C_{ji}^\alpha \alpha(w) + C_{ji}^\beta \beta(w)) \phi_j(\mathbf{r}) \quad (4)$$

これを一般化スピン軌道 (GSO) と呼ぶ。

CI は、波動関数を Slater 行列式の線形結合

$$\Phi = \sum_{\kappa} c_{\kappa} \Psi_{\kappa} \quad (5a)$$

$$\Psi_{\kappa} = \left\| \psi_{\kappa_1} \psi_{\kappa_2} \psi_{\kappa_3} \cdots \right\| \quad (5b)$$

で表し、電子ハミルトニアンを近似なしに扱って、まともに線形結合定数を変分する手法である。この際、参照軌道  $\{\psi_i(x)\}_{i=1}^{2K}$  には通常スピン制限軌道が使われるが、SOC1 を含める場合は GSO を用いるか、スピン制限軌道を使うのであればスピンプラストレーションを許容する必要がある。Full CI の場合は両方で結果は変わらないが、制限 CI を行う場合は GSO を用いた Hartree–Fock 法 (GHF) などの結果を用いた方がエネルギーの低い解が得られる事が多い。

一方、DFT はエネルギーを密度の汎関数

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r}; \mathbf{r}')] + \int d^3r v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (6)$$

で表現し、密度を変分する手法である。ここで、 $v$ は外部ポテンシャル(核引力ポテンシャル)、 $J$ は電子間 Coulomb 反発エネルギーで、 $E_{XC}$ は交換相関エネルギーである。磁場を考慮するとエネルギーは密度とスピン密度  $\rho^s$  の汎関数になるので、それを零磁場下で解くとみなすことでスピン非制限計算を行うこともある(UDFT)。その際、一般には GSO を使うこともできる(GDFT)。SOC1 を考慮するとエネルギーは加えて  $[\nabla \times \rho^s(\mathbf{r};\mathbf{r}')]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}}$  の汎関数になる。しかし、ここでは交換相関エネルギーは UDFT のものと同じものを使用し、 $[\nabla \times \rho^s(\mathbf{r};\mathbf{r}')]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}}$  への依存性は SOC1 以外では考えない。SOC1 を含んだ DFT(SO-DFT)を計算する場合は、基本的に GSO を使う必要がある。

【計算】 螺旋磁性を示す系として、モデル分子である正三角形  $H_3$  を計算した。 $\mathbf{D}$  は対称性から分子面に対し垂直な方向を向く事が分かるが、その向きと大きさまでは分からない。 $H_3$  の場合、DM 相互作用は

$$E_{DM} = 3D_y S^2 \sin\theta \quad (7)$$

となる。ただし、 $y$  軸は図 1 の上の方を向いているとし、 $\theta$  はスピン 1 と 2 のなす角とする。スピンの左回り( $\theta = 120^\circ$ )の場合と右回り( $\theta = -120^\circ$ )の場合のエネルギー差は

$$\Delta E = 3\sqrt{3}D_y S^2 \quad (8)$$

となるため、エネルギー差とスピンポピュレーションから  $D_y$  を求めることができる。

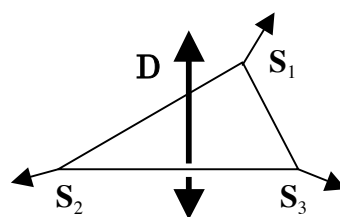


図 1.  $H_3$

【結果】 核間距離  $R$  を変化させて  $D_y$  を計算した結果を図 2 に示す。基底関数には STO-6G を使用した。 $D_y$  は常に負となった。即ち、スピンの放射状に巻く図 1 のようなスピン密度を持つ方が、逆回りの状態よりも安定となることが分かった。当然ながら、核間距離が広くなると、DM 相互作用はどんどん小さくなっていった。

Full CI の結果を最も良く再現したのは Hybrid DFT 法である B3LYP と BHandHLYP だった。精度の悪い DFT である HFS でも良い値を示したが、これは偶然であろう。

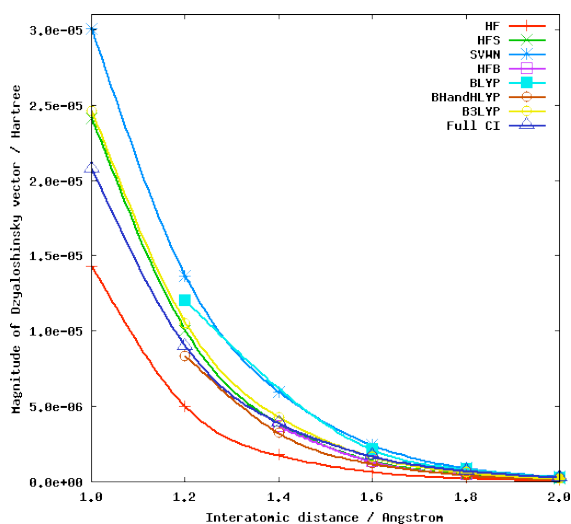


図 2.  $|D_y|$  vs.  $R$

SO-DFT 計算は UHF や UDFT と同様に、遠距離でスピン分極が Full CI に比べ大きく出る傾向が見られた。これはやはりスピンコンタミネーションが強くなることに起因する。