

2 成分相対論的分子理論に基づいた EPR g テンソルの計算

(理研・計算科学研究機構) 中嶋隆人

目的

電子スピン共鳴 (EPR, ESR) は有機分子や遷移金属化合物中の不対電子を検出する分光法として幅広く利用されている。その理論計算は実験で得られた結果を補い解釈するためのアプローチとして重要になってくる。重原子を含む分子に対して高精度な EPR 計算を実現するためには、十分な電子相関効果を含むだけでなく、相対論効果、とりわけ、スピン-軌道 (SO) 相互作用を考慮することが重要になる。本研究では、高精度な EPR g テンソル計算を実現するための新しい計算アプローチを提案する。

理論

EPR の g テンソルは、磁場 \mathbf{B} による有効 Zeeman 相互作用によるエネルギー分裂の関係、

$$\Delta E = E_+ - E_- = \mu_B \mathbf{B} \cdot \tilde{\mathbf{S}} \quad (1)$$

によって定義される。ここで、 $\mu_B (=1/2c)$ は Bohr 磁子で、 $\tilde{\mathbf{S}}$ は有効スピンである。 E_+ と E_- はそれぞれ縮重 Kramers 状態 Ψ_+ と Ψ_- のエネルギー固有値である。有効スピン $\tilde{\mathbf{S}}$ の定義には任意性があるので、式(1)から g テンソルを一意に決めることはできない。そこで本研究では、次に定義される G テンソルを対角化することにより、G テンソルの主値と主軸を決定することで、g テンソルの主値と主軸を計算する。

$$G_{pq} = \frac{1}{2m^2 \mu_B^2} \frac{\partial^2 (\Delta E)^2}{\partial B_p \partial B_q} \quad (2)$$

m は α スピンと β スピンの電子数の差である。G テンソルは実験においても g テンソルの主値と主軸を決定するために用いられている。 ΔE は \mathbf{B} に関して一次であると近似し、さらに $\partial E_- / \partial B_p = -\partial E_+ / \partial B_p$ の近似を使うと、

$$G_{pq} = \sum_r \left[\frac{4c}{m} \frac{\partial E_+(J_r)}{\partial B_p} \right] \left[\frac{4c}{m} \frac{\partial E_+(J_r)}{\partial B_q} \right] \quad (3)$$

となる。ここで、 $E_+(J_r)$ はスピン量子化軸を $r (=x, y, z)$ としたときの Kramers 状態 Ψ_+ のエネルギーである。

$$E_+(J_r, \mathbf{B}) \cong E_+(J_r, 0) + \sum_{p=x, y, z} B_p \left\langle \Psi_+(J_r, 0) \left| \frac{\partial H(J_r)}{\partial B_p} \right| \Psi_+(J_r, 0) \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= E_+(J_r, 0) + \sum_{p=x,y,z} B_p \langle \Psi_+(J_r, 0) | h_p^{OZ} | \Psi_+(J_r, 0) \rangle \\
&\quad + \sum_{p=x,y,z} B_p \langle \Psi_+(J_r, 0) | h_p^{SZ} \sigma_p | \Psi_+(J_r, 0) \rangle
\end{aligned} \tag{4}$$

であるから,

$$\frac{\partial E_+(J_r)}{\partial B_p} = \langle \Psi_+(J_r, 0) | h_p^{OZ} | \Psi_+(J_r, 0) \rangle + \langle \Psi_+(J_r, 0) | h_p^{SZ} \sigma_p | \Psi_+(J_r, 0) \rangle \tag{5}$$

となる. ここで, h_p^{OZ} と h_p^{SZ} は, それぞれ軌道 Zeeman とスピン Zeeman 演算子である. つまり, \mathbf{G} テンソルの各成分はスピン量子化軸 q の $\partial E_+ / \partial B_p$ を計算することで得られ, \mathbf{g} テンソルは得られた \mathbf{G} テンソルを対角化することで決定される. このとき, \mathbf{g} テンソルの主軸は \mathbf{G} テンソルの主軸と一致し, \mathbf{g} テンソルの主値は \mathbf{G} テンソルの主値の平方根で与えられる.

本研究では $\partial E_+ / \partial B_p$ を計算するために, 変分的に SO 相互作用を考慮したスピン分極型 2 成分相対論的分子理論に用いる. 2 成分相対論的分子理論に基づいた電子 \mathbf{g} テンソルの計算に関しては, これまでにいくつかのアプローチが提案されているが, 今回提案するアプローチの特徴は, スピン分極効果を含みながらも主軸を自動的に決定することができ, 非対称分子にも適用できる点にある. また, 電子相関効果を密度汎関数法に加え, MP2 摂動法のレベルで考慮することができるのも特徴である.

結果

ここでは, 過去報告された \mathbf{g} テンソル計算で実験結果を再現できていないふたつの分子 SnH_3 と TiF_3 の計算結果を実験値とともに表に示す. 相対論効果は 3 次 Douglas-Kroll 法により考慮した. MP2 法の計算結果は実験値との一致が非常に良い. 当日は理論の詳細とあわせ, その他の分子に対する \mathbf{g} テンソルの計算結果を紹介する予定である.

表: SnH_3 , TiF_3 分子の \mathbf{g} テンソルの計算値 (ppt)						
	HF	BP86	LC-BLYP	MP2	Other calc.	Exptl.
SnH_3 (垂直)	13.1	30.3	30.5	18.4	42.7	23.0
TiF_3 (xx, yy)	-156.2	-40.8	-77.3	-128.7	-79.7	-123.7