

動的分子磁化率の計算における FOBF の効果

(首都大院・理工¹、JST-CREST²) ○三宅 伸尚¹、吉澤 輝高¹、本田 康^{1,2}、波田 雅彦^{1,2}

【序】

分子磁化率は、磁場下での分子の磁化の比率を表す磁気物性であり、エネルギーを外部磁場で 2 階微分することで得られる。通常の基底関数を用いて分子磁化率の計算を行う場合、計算結果はゲージ原点の選択に大きく依存することが知られている。この問題を解決する方法として、人為的な手法により原点依存性を完全に消去する GIAO 法や、基底関数を系統的に改善して近似的にゲージ原点依存性を消去する First-order basis function(FOBF)法などがある。我々は、これまでに静的分子磁化率の計算において FOBF 法は有効であることを検証してきた。本研究では交流磁場下の分子の磁氣的応答を示す動的分子磁化率の計算に FOBF 法を適用し、その有効性を検証した。

【方法】

FOBF法はEpsteinの提示した計算結果がゲージ不変性を満たすための条件^[1]を満足する次式の基底の指数関数部分を展開し、第二項までを磁場に対する応答を表現するために必要な基底として使用する方法である。

$$\exp\left[-\frac{i}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{d}) \cdot \mathbf{r}\right] \chi = \left[1 - \frac{i}{2} \sum_i (\mathbf{B} \times \mathbf{d})_i r_i - \frac{1}{8} \sum_i \sum_u (\mathbf{B} \times \mathbf{d})_i \times (\mathbf{B} \times \mathbf{d})_u r_i r_u + \dots\right] \chi \quad (t, u = x, y, z) \quad (1)$$

第1項の χ は元の基底関数と同じものであるため以後 parent と呼ぶ。また第2項の $r\chi$ を FOBF と呼ぶ。本研究において、動的分子磁化率は非相対論的 Time-Dependent Generalized UHF(TDGUHF)法により計算した。本研究では、Z 軸方向に周波数 ω (a.u.)の交流磁場 $B_z \cos \omega t$ が加えられた M 核 N 電子系の Breit-Pauli 型ハミルトニアンから、SO 相互作用と SS 相互作用を表す項を無視した次のハミルトニアンを用いた。

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + B_z \cos \omega t \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \left[(\mathbf{r}_i - \mathbf{d}) \times \frac{1}{i} \nabla_i + g s_z(i) \right] + \frac{1}{2} B_z^2 \cos^2 \omega t \sum_{i=1}^N \frac{1}{4} \left[(\mathbf{r}_i - \mathbf{d})_x^2 + (\mathbf{r}_i - \mathbf{d})_y^2 \right] \quad (2)$$

ここで \mathbf{s} はスピン演算子、 c は光速、 μ_B は Bohr 磁子、 g は Lande の g 因子、 \mathbf{d} はゲージ原点である。一般化スピン軌道を用いた TDHF 方程式から 1 次の密度行列 $\mathbf{P}^{(+)}$ を算出し、これを用いて動的分子磁化率を次のように得る。また、算出された $\mathbf{P}^{(+)}$ は周波数 ω に依存する。

$$\xi_{zz} = -\frac{\partial^2 E}{\partial B_z^{\text{ex}} \partial B_z^{\text{ex}}} \Big|_{B_z=0} = -\text{Tr} \left[\begin{pmatrix} P_z^{(+)\alpha\alpha} & P_z^{(+)\alpha\beta} \\ P_z^{(+)\beta\alpha} & P_z^{(+)\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_z^{(+)\alpha\alpha} & 0 \\ 0 & H_z^{(+)\beta\beta} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} D^{\alpha\alpha} & D^{\alpha\beta} \\ D^{\beta\alpha} & D^{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_z^{(2+)\alpha\alpha} & 0 \\ 0 & H_z^{(2+)\beta\beta} \end{pmatrix} \right] \quad (3)$$

ここで E は全エネルギー、 $B_z^{\text{ex}} = B_z \cos \omega t$ であり、 \mathbf{D} は 0 次の密度行列を表す。また、 $\mathbf{H}^{(+)}$ は 1 次の 1 電子ハミルトニアン行列で常磁性項からの寄与を表し、 $\mathbf{H}^{(2+)}$ は 2 次の 1 電子ハミルトニアン行列で反磁性項からの寄与を表す。

【結果】

H_2Se の動的分子磁化率の計算結果を Table1,2 に示す。Table1 では parent として Se に Koga らの基底関数^[2]、H に cc-pVTZ を使い、Table2 では parent に FOBF を加えたものを基底関数として用

いた。d = 0 の値はゲージ原点を分子の重心に置いたときの結果、d = 2 の値はゲージ原点を分子の重心から x 軸方向に 2Å だけ移動させたときの結果を表す。また、para, dia, iso はそれぞれ常磁性項、反磁性項、等方性磁化率を表す。ゲージ原点を移動しても磁化率の計算値が変化しなければゲージ原点依存性が無いとみなした。ω = 0.00 の計算結果は静的分子磁化率であり、これまでの研究から、FOBF を加えることで para 項が改善され、iso 項はゲージ原点にほとんど依存しない結果を得る。動的分子磁化率の計算結果は、parent のみを用いた場合、iso 項に大きなゲージ原点依存性が見られたが、静的分子磁化率の結果と同様に、FOBF を用いることで para 項が改善され、ゲージ原点依存性が大きく減少した。また、動的分子磁化率の周波数依存性とゲージ原点依存性の関係については当日議論する予定である。

Table1. parent 基底を用いた H₂Se の動的分子磁化率(10⁻³⁰J/T²)

d = 0	para			Dia			iso
	xx	yy	zz	xx	yy	zz	
周波数(a.u.)							
ω = 0.00	232.05	84.07	142.30	-836.37	-751.71	-746.61	-625.42
ω = 0.05	234.48	85.13	147.12	-836.37	-751.71	-746.61	-622.65
ω = 0.10	242.27	88.77	166.01	-836.37	-751.71	-746.61	-612.55
ω = 0.15	257.33	97.36	230.63	-836.37	-751.71	-746.61	-583.12
d = 2	xx	yy	zz	xx	yy	zz	iso
ω = 0.00	232.05	3419.26	3491.66	-836.37	-10896.30	-7541.29	-5160.30
ω = 0.05	234.48	3437.45	3514.58	-836.37	-10896.30	-7541.29	-5145.79
ω = 0.10	242.27	3494.85	3590.38	-836.37	-10896.30	-7541.29	-5098.79
ω = 0.15	257.33	3602.12	3759.95	-836.37	-10896.30	-7541.29	-5001.49

Table2. parent 基底+FOBF を用いた H₂Se の動的分子磁化率(10⁻³⁰J/T²)

d = 0	para			Dia			iso
	xx	yy	zz	xx	yy	zz	
周波数(a.u.)							
ω = 0.00	252.01	95.91	147.83	-838.07	-751.86	-747.19	-613.79
ω = 0.05	254.91	97.16	152.76	-838.07	-751.86	-747.19	-610.76
ω = 0.10	264.20	101.45	171.89	-838.07	-751.86	-747.19	-599.86
ω = 0.15	282.17	111.61	236.93	-838.07	-751.86	-747.19	-568.80
d = 2	xx	yy	zz	xx	yy	zz	iso
ω = 0.00	252.01	10235.27	10292.12	-838.07	-10896.45	-10891.78	-615.63
ω = 0.05	254.91	10258.18	10318.98	-838.07	-10896.45	-10891.78	-598.08
ω = 0.10	264.20	10330.74	10407.43	-838.07	-10896.45	-10891.78	-541.31
ω = 0.15	282.17	10468.28	10601.54	-838.07	-10896.45	-10891.78	-424.77

[1] S. T. Epstein, *J.Chem.Phys.*, **58**,1592(1973).

[2] M. Sekiya, T. Noro, Y. Osanai, T. Koga, *Theor. Chem. Acc.* **106**, 297 (2001)