

分子磁化率の計算における First-order basis function (FOBF)の有効性

○三宅 伸尚¹、吉澤 輝高¹、本田 康^{1,2}、波田 雅彦^{1,2} (¹首都大院理工 ²JST-CREST)miyake-nobuhisa@ed.tmu.ac.jp

【緒言】 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、外部磁場によるエネルギーの2階微分で表される。通常の基底関数を用いてこれを計算すると、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ためには、GIAO法のように人為的な手法により原点依存性を完全に消去する方法、FOBF法のように基底関数を系統的に改善する方法がある。FOBF法はEpsteinの提示した条件[1]を満たす次式の基底のexp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。

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

FOBF法は近似的にゲージ原点依存性を消去する方法であり、核磁気遮蔽定数の計算において有効であることが報告されている[2]。磁気物性の計算においてはGIAO法の方が一般的であるが、本研究では、より自然にゲージ原点依存性を消去できるFOBF法を採用し、分子磁化率の計算における有効性を検証した。

【方法】 計算対象はH₂X (X=O, S, Se, Te)、希ガス(He, Ne, Ar, Kr)、ベンゼンである。分子磁化率の計算に用いた基底関数は、parent基底として水素原子にDZP(Dunning)、他の原子に6-31Gまたは6-311Gを採用し、これにFOBFを加えたものを用いた。また、過去の核磁気遮蔽定数の計算ではvalence部分のFOBFを加えるだけで良好な結果を得られることが分かっている[2]ので、本研究でもcoreまたはvalence部分のFOBFを分割して用いた。

【結果】 分子磁化率の計算結果をTable1に示す。0 Åの値はゲージ原点を重心に置いたときの結果、2 Åの値はゲージ原点を分子の重心から2 Å離れた位置に置いたときの結果を表す。parent関数だけを用いた場合、ゲージ原点を移動させることにより計算結果に極めて大きな依存性が見られ、ゲージ原点依存性を考慮しない分子磁化率計算の危険性が示唆された。一方、基底にFOBFを加えるとゲージ原点にほとんど依存しない結果を得た。しかしcoreまたはvalence部分のFOBFのみを加えても不十分であり、基底全体に対応するFOBFを加えないと、ゲージ原点不変な結果に至らないことがわかった。また、得られた結果を常磁性項と反磁性項に分解した結果、FOBFは常磁性項への寄与が大きい反面、反磁性項への寄与はほとんどないことがわかった。また、FOBF法は、基底の数が大きく増えてしまう欠点を持つため、FOBFの効果的な適用法について、現在検討中である。

Table1. H₂O、H₂S、ベンゼンの分子磁化率の実験値および計算値(10⁻³⁰J/T²)

基底関数	H ₂ O		H ₂ S		ベンゼン	
	0 Å	2 Å	0 Å	2 Å	0 Å	2 Å
(1) parent basis	-226.4	-922.1	-504.2	-2720.1	-3142.7	-7397.8
(2) (1)+core FOBF	-231.1	-879.1	-468.9	-884.6	—	—
(3) (1)+valence FOBF	-228.1	-351.4	-461.8	-2030.1	—	—
(4) (1)+core & valence FOBF	-227.5	-240.4	-454.2	-467.3	-1005.7	-1018.0
実験値	-218±30[a]		-423[b]		-917[c]	

[1] S. T. Epstein, *J.Chem.Phys.*, **58**,1592(1973).[2] M.Sugimoto, H.Nakatsuji, *J.Chem.Phys.*, **102**, 285 (1995).

[a] Weast, R. C., Ed. CRC Handbook of Chemistry and physics; CRC Press: Boca Ration, 1984, 64th ed.

[b] Barter, C.;Meisenheimer, R.G; Stevenson, D. P. *J.Phys. Chem.* 1960, **64**, 1312[c] H. Akamatsu, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 364 (1953)