

近似スピン射影構造最適化法を用いた ジラジカル分子の構造最適化

(阪大院理*・阪大極限量子科学研究センター**) ○北河康隆*・齋藤徹*・伊藤正秀*・
中西康之*・庄司光男*・山中秀介*・川上貴資*・奥村光隆*・山口 兆**

【序】 現在、unrestricted Hartree-Fock (UHF) 法あるいはunrestricted DFT (UDFT) 法といった非制限計算 (broken symmetry; BS) 法が様々な分子系の計算に適用されている。BS法は比較的少ない計算機コストで静的電子相関を取り込むことが可能であり、化学結合のhomogeneousな解離 (ラジカル解離) や局在スピンが出現する磁性分子の電子状態計算において有用であるが、波動関数に高次のスピン状態が混入してしまうという欠点がある。この問題に対し、山口らは低スピン (LS) 状態と高スピン (HS) 状態のエネルギーと $\langle \hat{S}^2 \rangle$ とを用いて、スピン混入を近似的に取り除いた低スピン状態のエネルギー ($E_{\text{APBS}}^{\text{LS}}$) を求める、近似スピン射影 (approximate spin projection; AP) 法を開発している (式(1)) [1]。

$$E_{\text{APBS}}^{\text{LS}} = \alpha E_{\text{BS}}^{\text{LS}} - \beta E_{\text{BS}}^{\text{HS}} \quad , \quad \text{但し} \quad \alpha = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{\text{LS}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}} \quad , \quad \beta = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{\text{LS}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}} \quad (1)$$

当研究グループでは、最近、この近似スピン射影 (approximate spin projection; AP) 法を用いた構造最適化スキームの導出を行い、これにより、BS法のスピン混入を近似的に取り除いた構造最適化を可能とした [2]。本研究では、この手法を様々なジラジカル分子の構造最適化へと適用した。それらの結果を、従来のBS法での構造最適化結果と比較する事により、AP法による構造最適化の有効性を検証するとともに、一般的な構造最適化に於けるスピン混入の度合いを明らかにした。

【理論】 (1)式より、近似スピン射影後のエネルギー勾配 ($G_{\text{APBS}}^{\text{LS}}$) は

$$G_{\text{APBS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) \equiv \frac{\partial E_{\text{APBS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = \left\{ \alpha(\mathbf{R}) G_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R}) G_{\text{BS}}^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} + \frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \left\{ E_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - E_{\text{BS}}^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} \quad (2)$$

となる。(2)式の第2項には α の微分、則ち $\langle \hat{S}^2 \rangle$ に関する微分が入っている為、通常のエネギー勾配のみではこれを求めることは出来ない。そこで、本研究では $\langle \hat{S}^2 \rangle$ を各自由度につき3点ずつサンプリングし、それを2次関数にfittingすることによって $\langle \hat{S}^2 \rangle$ の微分関数を予め近似的に求めておく方法を導入した[2]。そして、構造最適化のステップごとに、(3)式により $\partial \alpha(\mathbf{R}) / \partial \mathbf{R}$ を求め、構造最適化を行った。

$$\frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = - \left(\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{\text{LS}} \right) / \left(\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}} \right)^2 \times \frac{\partial \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \quad (3)$$

【結果・考察】まず、本構造最適化手法を一重項カルベン ($:\text{CH}_2$) へと適用した (図1)。表1には各手法により最適化された H-C-H の角度を示した。通常の BS 計算では三重項からのスピン混入により、角度を過大評価しているが、近似スピン射影法ではそれらが除かれ、10度以上も小さくなることが分かった。また、スピン混入を除いた角度は、実験値をよく再現することも明らかになった。この結果は、一重項カルベンのようなジラジカル分子を BS 法により構造最適化する場合、スピン混入の影響を無視してはいけないことを示している。

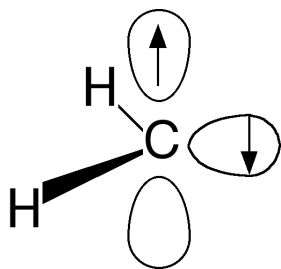


図1 一重項カルベンの模式図

表1 BS法とAP法による一重項 CH_2 の構造最適化結果

手法	角 H-C-H/deg ¹⁾
UHF	115.5 [130.7]
UMP2	114.7 [131.6]
UB3LYP	112.9 [133.1]
AP-UHF	102.9
AP-UMP2	100.9
AP-UB3LYP	103.2
Expt.	102.4 [134.0]

1) []内は三重項での構造最適化の結果

次に、本手法を dichromium(II)tetraacetate 錯体 $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]$ (1) に適用した (図2)。2個のクロムイオンは4つのスピンを有し、それらが平行および反平行にカップリングすることにより、一重項と九重項を生成する。ここでは配位子の座標を X 線構造解析結果で固定し、2つの Cr(II)イオンの座標のみを最適化した。表2にまとめたように、スピン射影後は Cr イオン間距離が 0.1Å 程度短くなり、やはり最適化構造におけるスピン混入は無視出来ないことが明らかになった。

以上のように、本研究では BS 法で問題となるスピン混入を除去した構造最適化を行うことを可能とし、様々な系で定量的にその影響を見積ることに成功した。詳細は当日報告する。

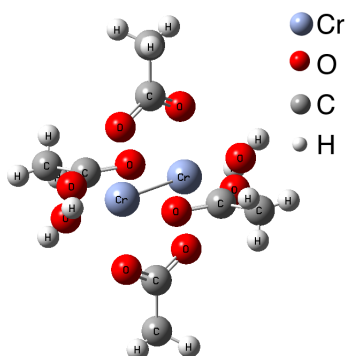


図2 錯体(1)の模式図

表2 BS法とAP法による錯体(1)の最適化された構造パラメータ

構造パラメータ	Expt.	B3LYP	
		BS ^{c)}	AP
Cr-Cr	2.362	2.543 [2.731]	2.478
Cr-O (架橋) ^{b)}	2.018	2.023 [2.032]	2.021
Cr-O (軸上)	2.273	2.183 [2.090]	2.215

a) in Å, b) 平均値, c) []内は九重項での構造最適化の結果

【Reference】

- [1] K. Yamaguchi et al., *CPL*, 1993, 210, 201; *Theochem*, 1994, 310, 205
 [2] Y. Kitagawa et al., *CPL*, 2007, 442, 445; *IJQC*, in press.