

1P051

MR-DFT によるビラジカル系に関する研究

(大阪大学院・理¹, 大阪大学院・基礎工², JST-CREST³, 理化学研究所⁴)

○鵜飼 健史¹, 中田 一人¹, 山中 秀介^{1, 2, 3}, 高田 俊和^{3, 4}
久保 孝史¹, 森田 靖¹, 山口 兆^{1, 2, 3}

【序】

ビラジカル系や二核錯体では、ラジカル源となる活性電子は分子あたり 1〜数個であり、他の電子は活性電子に対し平均場として影響を与えるという描像が可能である。この描像から、活性電子とそれが占める軌道を多体波動関数展開で記述し、残りの動的電子相関は摂動論によって取り扱う MRMP2 法[1]が一般的に使われているが、計算コストが高いため巨大な分子では計算不可能となる。ここで、巨大な分子においては残りの電子相関を密度汎関数理論の相関ポテンシャルを使う多配置密度汎関数 (MR-DFT) 法が有効である事が期待される。本研究では、基本的なビラジカルや二核錯体を MR-DFT 法で取り扱い MRMP2 との比較を行い、巨大系への適用について議論する。

【手法】

量子化学計算手法としては主に波動関数理論 (WFT) と密度汎関数理論 (DFT) の 2 種類の方法がある。前者は電子状態を多体波動関数展開で記述した手法で、電子相関は多体問題によって取り扱われる。よって電子数が増えるに従ってその計算コストが跳ね上がるため、大きな分子系や精密計算には適応できない。後者はエネルギーを密度の汎関数として記述し、変分法によって最小解を求める手法で、電子相関は準局所的相関汎関数とそのポテンシャルによって効率よく取り扱うことができるが、正確な汎関数表現は未だ得られていない。

ポピュラーな波動関数理論の手法として、完全活性空間配置間相互作用法 (CASCI) があり、決められた電子と軌道のみの励起に関する相関を取り扱うことができる。このような電子相関は静的電子相関と呼ばれる。そこで CASCI で取り扱えない活性空間の外の励起に関する電子相関 (動的電子相関) は密度汎関数理論によって補うことで、より正確な電子相関を計算できると考えられる。[2]

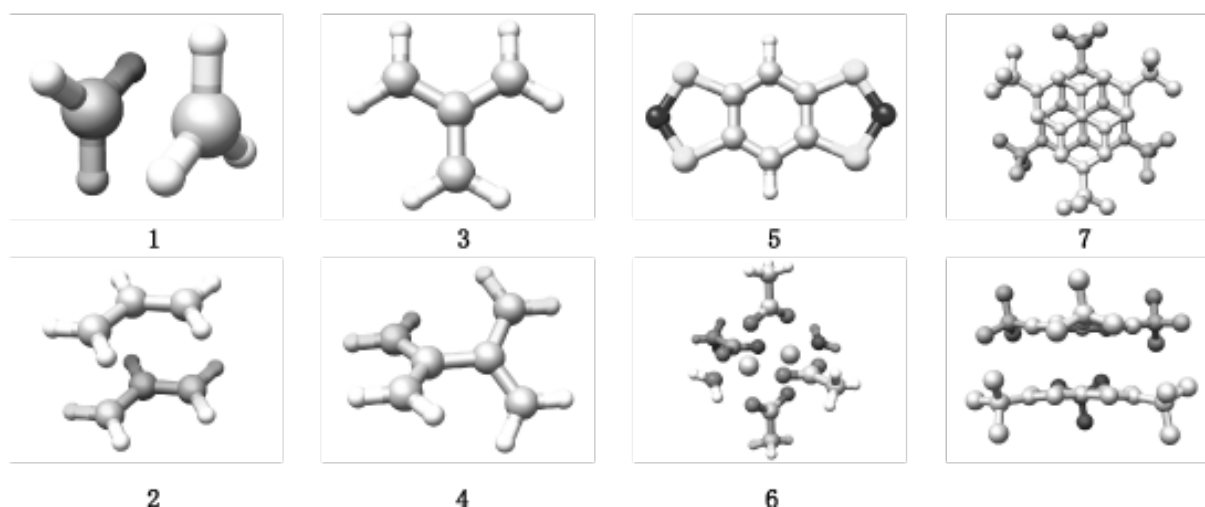
ビラジカルは主な活性電子が 2 つであり、活性空間が最小 2 電子 2 軌道となる。つまり、大きな分子系の計算においてもこの完全活性空間密度汎関数法 (CASCI-DFT) を使うことで電子相関をうまく取り扱うことができると考えられる。

また、ハイブリッド密度汎関数法による計算も行った。スピン対称性を満たした CASCI-DFT と違い、対称性の破れた解が得られるため、スピン射影近似により補正を

行った。

【分子】

基本的な炭化水素であるメチルラジカルダイマー(1)や安定ラジカルであるアリルラジカルダイマー(2)、さらに非 Kekule 型ビラジカルである TMM(3)と TME(4)、また、ヘテロな BBDTA(5)、遷移金属錯体として基本的な銅二核アセテート錯体、大きな共鳴安定化を持つフェナレニルラジカルダイマー(7) [3] などについて CAS-DFT 計算を行った。この際、1-4 については MRMP2 計算も行い CAS-DFT との比較をした。



【結果と考察】

相対エネルギーから有効交換積分 J を求め、磁氣的相互作用を見積った。MRMP2 やハイブリッド密度汎関数法においてはスピン整列則から考えられる磁性とは定性的に違った値を見積ることがあるが、CAS-DFT においてはそのような理論的な破綻をしないことが分かった。

[1] H. Nakano, K. Nakayama, K. Hirao, M. Dupuis, *J. Chem. Phys.* **106**, 4912 (1997); K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **190** 374(1992)

[2] B. Miehlich, H. Stoll, and A. Savin *Mol. Phys.* **91** 527 (1997); J. Gräfenstein, D. Cremer *Mol. Phys.* **103**, 279 (2005); R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi *Int. J. Quantum Chem.* **96** 463 (2004); S. Yamanaka, K. Nakata, T. Takada, K. Kusakabe, J. M. Ugalde, K. Yamaguchi *Chem. Lett.* **35** 242 (2006)

[3] S. Suzuki, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, and K. Nakasuji *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2530 (2006)