

共鳴 HF-CI/共鳴 HF-DFT 法のイオンラジカル系への応用

(阪大理*1, 阪大極限量セ*2, JST-CREST*3, NEC*4, 阪大蛋白研*5, 理研*6) 西原慧径*1,
山中秀介*2,3, 中田一人*4, 米澤康滋*3,5, 奥村光隆*1, 高田俊和*3,6, 中村春木*3,5, 山口兆*2,3

【序】イオンラジカル状態や混合原子価状態は、磁性金属、電子移動反応や超伝導等、様々な興味ある電子物性に見られる安定・準安定電子状態として重要な役割を担っている。古くは Robin と Day により混合原子価錯体はそのホール(もしくは電荷)の局在-非局在の度合いによって Class I(局在), Class II(中間), Class III(非局在)と分類され、それぞれ異なる導電性、磁性、光学物性を示す事が知られている。最も重要な因子はホールの振る舞いであり、実際、有機磁性金属ではそれが磁性・導電性を共に決定づける役割を持つ [1]。

このイオンラジカル状態に対する DFT アプローチがここ数年再吟味されている。以前から二原子分子のカチオン系は自己相互作用誤差によってその解離が適切に書けない事が指摘されてはいたが[2]、最近それが通常の Hybrid DFT などは勿論の事、既存のクーロン分割型[4]補正やいわゆる Perdew-Zunger 型の自己相互作用補正[3]でさえも完全にはこの系を記述できない事が示されている [5,6]。さらに Yang らは Perdew-Parr-Levy-Balduz(PPLB)条件[7]を満足する重要性を「多電子自己相互作用フリー(MESIF)条件」と呼んで強調している[6]。この条件は非整数電子数の全エネルギーが次式のように電子数に対し線形依存性を示すという条件であり PZ-SIC のように正確に補正する事は困難である。

$$E_{PPLB}(N + \omega) = (1 - \omega)E_{PPLB}(N) + \omega E_{PPLB}(N + 1). (0 \leq \omega \leq 1). \quad (1)$$

一方、我々は以前よりイオンラジカルの問題を多配置性の問題として考えてきた[1,8]。問題は開殻電子の振る舞いが内殻電子とカップルする為一電子問題に縮約できない事でありこの為ホールが様々なサイトに局在するような配置の重ね合わせと等価な多配置波動関数を採用して初めてこの系が記述できる、という考えである(文献[1]では CASPT2 に依った)。そこで本研究ではまず多配置性を DFT に導入した、CAS-DFT[9,10]を 2 中心の基本イオンラジカル系に適用し、その結果を UHF, B3 型およびクーロン分割型 Hybrid DFT(HDFT)、UCCSD などと比較した。また、我々は以前混合原子価錯体に対し UHF や HDFT などの対称性の破れたスピン密度波型や電荷密度波型などの平均場解をベースとした共鳴 CI(Res-CI)が有効との提案している[8, 12]。理論としては福留により考案された Res-HF 理論[11]に沿っているが、我々は量子多体揺らぎを取り込む事のみを目的とし、意図的に軌道緩和の効果を無視した Res-CI 法を開発してきた[12]。本研究ではこの Res-CI 法のイオンラジカル系の記述の基本特性も吟味した。

【結果】

吟味したのは He_2^+ 、
平行スタック型エチ
レンダイマーカチオン、
12 重項 Mn_2^+ など
である[13,14]。これ

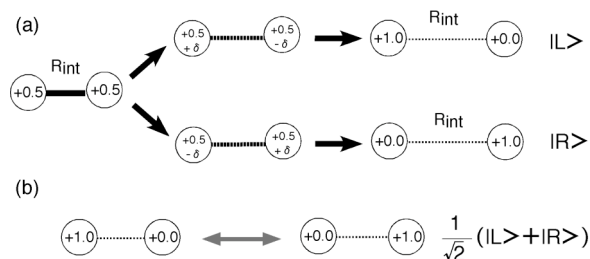


図 1

らイオンラジカルで核間距離を離していくと、UHF, UCCSD では図 1 (a)に示すように、右側($|R\rangle$)もしくは左側($|L\rangle$)の一方に正電荷が局在していく。一方、Hybrid DFT では両サイトに 0.5 ずつ電荷が分布した非局在解が安定となる。空間対称性からは後者が正しいが、前述の通り、エネルギー曲線は図 2 に見られるように正しく解離せず size-consistent でないという結果となる(図

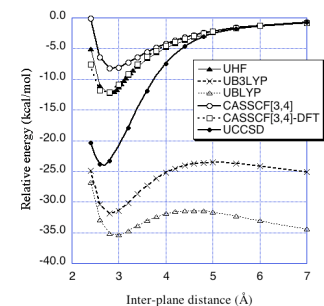


図 2

2,3 はエチレンジマーカチオンの結果)。一方、CASSCF, CASSCF-DFT の結果もエネルギー的には図 2 に示されているように正しく解離していくが、図 3 の Mulliken 電荷に見られるように、核間距離が大きいところで図 1(b)のような期待された左右の共鳴状態型非局在状態ではなく局在解に収束する。メチレンでは 4 つの π 軌道が軌道エネルギー上明白な活性空間を形成しているし、また He_2^+ で 12 個の活性軌道を採用した CASSCF[3,12]でも同様の結果であった為、これは活性空間の不備による結果ではなく、非線形(MCSCF)方程式を伴う CASSCF, CASSCF-DFT の問題であると言えよう。一方、UHF の右($|R\rangle$), 左($|L\rangle$)に分極した解を基底にして CI 計算で次の共鳴状態を求めると、

$$|\text{Res}\rangle = C_L |L\rangle + C_R |R\rangle, \quad (2)$$

エネルギー的にも、電荷分布も正しい解となる(図 3)。また、式(2)の様々な CI 係数に対しエネルギーを計算し、横軸片側の電荷、縦軸結合エネルギーで、各核間距離に対しエネルギープロファイルを見ると図 4(He_2^+)のように 10.0 Å あたりでフラットとなり、どのように局在-非局在化してもエネ

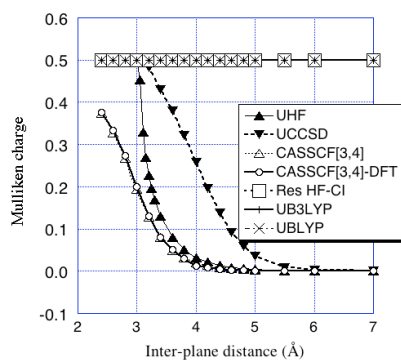


図 3

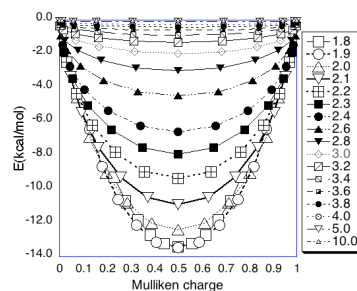


図 4

ルギーは変わらない事、つまり、Res-CI が式(1)を満たす MESIF な方法である事を結論づけられる[13,14]。図 3 を見る限り、CASSCF や UCCSD で幾ばくかの非局在効果が 3~5Å で取り込まれており、これらの局在解を基底として Res-CI 方程式を解く方がより信頼性の高い結果が得られると考えられる。実際ごく最近、Res-CASSCFを開発し、イオンラジカル系に適用している[15]。本研究の結果は、PPLB 条件を近似的に満たしかつ上に凸(HF 型)であればその後 Res-CI か等価な Res 補正[13]で、信頼性が高く、多電子自己相互作用誤差のない方法が構築できる事を含意している。

Reference

- [1] S. Yamanaka, M. Okumura, H. Nagao, K. Yamaguchi, Chem Phys Lett 1995, 233, 88; Chem. Phys. Lett 1995, 233, 257..
- [2] R. Merkle, A. Savin, H. Press. J Chem Phys 1992, 97, 9216.
- [3] J. P. Perdew, Z. Zunger, Phys Rev B 1981, 23, 5048.
- [4] M.Kamiya, T.Tsuneda, K. Hirao, J Chem Phys 2002, 117, 6010; T. Yanai, D. P. Tew, N.C. Handy, Chem Phys Lett 2004, 393, 51.
- [5] J. Gräfenstein, E. Kraka, D. Cremer, Phys Chem Chem Phys 2004, 6, 1096
- [6] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, J Chem Phys 2007, 126, 191109.
- [7] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, Phys Rev Lett 1982, 49, 1691.
- [8] S. Yamanaka and K. Yamaguchi, Bull Chem Soc Jpn, 2004, 77, 1269.
- [9] R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Chem Phys Lett 2002, 366, 321, Int J Quantum Chem 2004, 96, 463.
- [10] S. Yamanaka, K. Nakata, T. Takada, K. Kusakabe, J M Ugalde, K. Yamaguchi Chem Lett 2006, 35, 242; T. Ukai, K. Nakata, S. Yamanaka, T. Takada, K. Yamaguchi, Mol Phys 2007, 105, 2667.
- [11] H. Fukutome, Prog Theor Phys 1988, 80, 417.
- [12] R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Int J Quantum Chem 2006, 106, 3303.
- [13] S. Nishihara, S. Yamanaka, T. Ukai, K. Nakata, K. Kusakabe, Y. Yonezawa, H. Nakamura, T. Takada, K. Yamaguchi, Int J Quantum Chem, in press.
- [14] S. Nishihara, S. Yamanaka, K. Kusakabe, K. Nakata, Y. Yonezawa, H. Nakamura, T. Takada, K. Yamaguchi, J Phys. Cond Mat, submitted.
- [15] S. Nishihara et al. to be published.