

非制限計算法でのビラジカル系の 構造最適化におけるスピン混入誤差の影響

(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*・中西康之*・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[2]、また幾つかのビラジカル分子において、その有効性を検証した [3, 4]。本研究では、本発表では、様々なビラジカル系の構造最適化時のスピン混入誤差の影響を、AP-opt法とBS法、またspin-adaptedな手法とを比較する事により議論した。その際、基底関数や手法の違いなどによってどの程度誤差が現れるかという点も、定量的に明らかにした。

【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

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

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、通常のエネル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】 まず図1に示される一重項カルベン ($:\text{CH}_2$) に着目した。表1には各手法により最適化された構造パラメータを示した。通常の BS 計算では三重項からのスピン混入により、H-C-H 角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。他の系での結果は当日報告する。

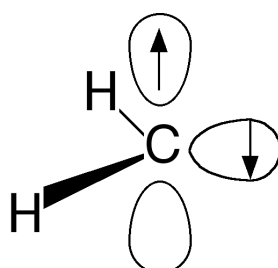


図1 一重項カルベンの模式図

表1 SA法、BS法およびAP法による一重項 CH_2 の構造最適化結果

手法	C-H 結合長/Å	角 H-C-H/deg ¹⁾
RHF	1.097	103.1
UHF	1.083 [1.071]	115.5 [130.7]
AP-UHF	1.098	102.9
RMP2	1.109	102.0
UMP2	1.091 [1.077]	114.7 [131.6]
AP-UMP2	1.109	100.9
RB3LYP	1.120	100.3
UB3LYP	1.100 [1.082]	112.9 [133.1]
AP-UB3LYP	1.113	103.2
Expt.	1.107 [1.077]	102.4 [134.0]

1) []内は三重項での構造最適化の結果, 2) 6-31G*を使用

【Reference】

- [1] K. Yamaguchi et al., *CPL*, 1993, 210, 201; *Theochem*, 1994, 310, 205
- [2] Y. Kitagawa et al., *CPL*, 2007, 442, 445; *IJQC*, 2007, 107, 3094.
- [3] Y. Kitagawa et al., *AIP conference proceedings*, 2007, 963, 334.
- [4] T. Saito et al., *CPL*, 2008, 456, 76.