

## BS 計算による遷移状態の計算とその補正

(阪大院理) ○齋藤 徹, 片岡 祐介, 中西 康之, 松井 亨,  
北河 康隆, 川上 貴資, 奥村 光隆, 山口 兆

【序】 量子化学計算において化学反応、物理化学的性質の予測を行うには分子の局所的な安定構造や遷移状態を求める必要がある。近年、理論・計算機の発展に伴い多配置参照波動関数をベースとしたエネルギー計算は可能となってきているが、汎用プログラムの中でこれらの解析的 gradient及びHessianが実装されているものはほとんどない。また、計算機コストの問題も合わせると現段階では高精度な*ab initio*計算を用いて化学反応を解明するのは困難である。一方、broken-symmetry (BS) DFTでは少ない計算コストで電子相関効果を取り込むことができるので比較的大きなサイズの分子まで取り扱うことができる。しかしながらBS計算にはスピン混入が含まれるので注意が必要である。当研究グループでは、近似スピン射影 (AP) 構造最適化法 (AP-opt法) を開発してきたが[1,2]、これを発展させ遷移状態の補正も行えるようにした[3]。本研究では一重項カルベンに於けるスピン混入誤差を除いた伸縮振動数を計算、一重項 ( $^1\Delta_g$ ) 酸素とエチレンの反応に於けるスピン混入誤差を除いた反応経路の解明を行った。

【理論】 AP-opt法はHeisenberg modelを適用して得られるAPエネルギーに基づいており、最適化に必要なgradient ( $\mathbf{g}^{\text{AP}}$ ) 及びHessian ( $\mathbf{H}^{\text{AP}}$ ) は以下のように表せる。

$$\mathbf{g}^{\text{AP}}(\mathbf{R}) = \left\{ \alpha(\mathbf{R})\mathbf{g}^{\text{BS}}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R})\mathbf{g}^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} + \frac{\partial\alpha(\mathbf{R})}{\partial\mathbf{R}} \left\{ E^{\text{BS}}(\mathbf{R}) - E^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} \quad (1)$$

$$\mathbf{H}^{\text{AP}}(\mathbf{R}) = \left\{ \alpha(\mathbf{R})\mathbf{H}^{\text{BS}}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R})\mathbf{H}^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} + 2 \frac{\partial\alpha(\mathbf{R})}{\partial\mathbf{R}} \left\{ \mathbf{g}^{\text{BS}}(\mathbf{R}) - \mathbf{g}^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} + \frac{\partial^2\alpha(\mathbf{R})}{\partial\mathbf{R}^2} \left\{ E^{\text{BS}}(\mathbf{R}) - E^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} \quad (2)$$

ここで

$$\alpha = \beta + 1 = \frac{\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{HS}}}{\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{BS}}} \quad (3a)$$

$$\frac{\partial\alpha(\mathbf{R})}{\partial\mathbf{R}} = \frac{\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{HS}}}{\left( \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{BS}} \right)^2} \frac{\partial\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{BS}}}{\partial\mathbf{R}} \quad (3b)$$

$$\frac{\partial^2\alpha(\mathbf{R})}{\partial\mathbf{R}^2} = \frac{2\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{HS}}}{\left( \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{BS}} \right)^3} \left( \frac{\partial\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{BS}}}{\partial\mathbf{R}} \right)^2 + \frac{\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{HS}}}{\left( \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{BS}} \right)^2} \frac{\partial^2\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle^{\text{BS}}}{\partial\mathbf{R}^2} \quad (3c)$$

である。(3b)及び(3c)については二次多項式によるフィッティングにより近似的に算出する。

一次の鞍点( $\mathbf{g}^{\text{AP}}(\mathbf{R})=0$  及び  $\mathbf{H}^{\text{AP}}$  の固有値のうち一つが負)を求める方法としては簡便な image function 法[4]を用いている。

【計算】  $\text{CH}_2$  分子については UHF, UB3LYP で計算し、基底関数には 6-311++G(2d,2p)を用いた。一重項 ( $^1\Delta_g$ ) 酸素とエチレンの反応は UB3LYP/6-311+G(d,p)レベルで最適化を行った。その後 UCCSD(T)で一点計算を行った。構造最適化の際、 $\mathbf{g}^{\text{BS}}$ ,  $\mathbf{g}^{\text{HS}}$  及び  $\mathbf{H}^{\text{BS}}$ ,  $\mathbf{H}^{\text{HS}}$  は Gaussian 03 で計算し、(1), (2)を用いて変位を補正することでスピン混入誤差を近似的に取り除いた停留点を得た。

### 【結果・考察】

Table 1 Calculated H-C-H angles and normal vibrational modes.

Method	Spin State	$\angle\text{H-C-H}^{\text{a}}$	Mode <sup>b</sup>		
			$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$
UHF	BS	116.5	1203	3183	3332
	AP	103.5	1420	3095	3177
RHF		103.6	1498	3104	3166
UB3LYP	BS	114.1	1069	3008	3152
	AP	104.5	1252	2959	3054
RB3LYP		101.8	1406	2912	2976

<sup>a</sup> In degree. <sup>b</sup> In  $\text{cm}^{-1}$ .  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , and  $\omega_3$  represents the bending mode, the symmetric stretching mode, and the anti-symmetric stretching mode, respectively.

得られた  $\text{CH}_2$  分子の3つの振動数を Table 1 に示す。APBS と R の結果を比較すると B3LYP は少しの違いが見られるものの、BS の結果を改善できていることが分かる。この結果から本研究で用いている  $\mathbf{H}^{\text{AP}}$  が妥当であると判断できる。また  $^1\text{O}_2$  とエチレンの反応についても最初の遷移状態は補正をすることで Fig. 1 に示すように反応物に近い構造、つまり early transition state を再現できた。計算結果の詳細は当日発表する。

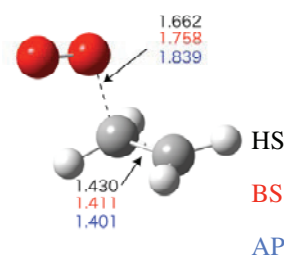


Fig.1 HS, BS, AP による遷移構造の違い

### References

- [1] Y. Kitagawa et al. CPL, 442, 445 (2007); IJQC, 107, 3094 (2007)
- [2] Y. Kitagawa et al. IJQC, in press.
- [3] T. Saito et al. in preparation.
- [4] T. Helgaker, CPL, 182, 503 (1991).