

## 近似スピン射影法に基づいた 1 重項ビラジカル分子の分子振動計算

(阪大院理) ○北河康隆・齋藤徹・中西康之・片岡祐介・松井亨・  
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) や局在スピンの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]。

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

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]。本研究では更にこれを発展させ、エネルギーの2階微分を計算するスキームを構築した。また、この手法をフッ素分子( ${}^1\Sigma_g$ )、及び一重項酸素分子( ${}^1\Delta_g$ )に適用し、一重項ビラジカル状態に於けるスピン混入誤差を除いた伸縮振動数を計算した[5]。

【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

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

$$F_{\text{APBS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) = \left\{ \alpha(\mathbf{R}) F_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R}) F^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} + 2 \frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \left\{ G_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - G^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} + \frac{\partial^2 \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}^2} \left\{ E_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - E^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} \quad (3)$$

となる。 $\alpha$ の微分に関しては $\langle \hat{S}^2 \rangle$ 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]。

【結果・考察】 図1に  $F_2$  のポテンシャル曲線を示した。RHF 法では解離曲線を描く事は出来ず、UHF (BS-HF)法では解離曲線を描く事は出来るものの、極小点を持たない。従って、UHF 法では伸縮振動数はもちろん、平衡構造も計算する事が出来ない。一方、AP 法ではポテンシャル曲線上に極小点を持ち、振動数も計算する事が出来る。表1に計算結果をまとめた。AP-UHF 法は、 $\pi_g^*$ 軌道への二電子励起状態の寄与も考慮するため、RHF 法に比べ結合長が長く、振動数の値も小さくなっている事が分かる。一方、一重項酸素分子( $^1\Delta_g$ )二に関しては、表2に示した通り、スピン混入誤差の影響は大きくは見られなかった。結果の詳細は当日報告する。

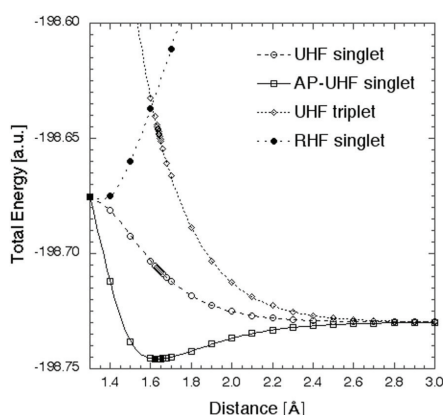


図1  $F_2$  のポテンシャル曲線

表1  $F_2$  の平衡核間距離 ( $r_e$ ) と伸縮振動数 ( $\omega_e$ )

Method	$r_e / \text{Å}$		$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	
	6-31G*	6-31+G*	6-31G*	6-31+G*
RHF	1.345	1.347	1245	1233
AP-UHF	1.640	1.651	591	542
Expt.	1.412		917	

Atomic mass of F atom is 18.99840 amu.

表2 一重項酸素分子( $^1\Delta_g$ )の平衡核間距離 ( $r_e$ ) と伸縮振動数 ( $\omega_e$ )

Method	$r_e / \text{Å}$			$\omega_e / \text{cm}^{-1}$		
	6-31G*	6-31+G*	6-311+G*	6-31G*	6-31+G*	6-311+G*
RHF	1.166	1.166	1.154	1998	1998	1997
UHF	1.167	1.168	1.157	1997	1980	1988
AP UHF	1.165	1.165	1.154	1998	1989	1976
Expt.	1.216			1484		

## 【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.
- [5] Y. Kitagawa et al., *IJQC*, in press.