

3P108 スピン射影密度に基づく開殻分子系の奇電子密度および超分極率の計算解析法の開発

(阪大院基礎工¹・阪大院理²・産総研³) ○中野 雅由¹, 福井 仁之¹, 南 拓也¹, 岸 亮平¹, 久保 孝史², 鎌田 賢司³, 太田 浩二³

【序】 最近、開殻分子系の示す電氣的、磁氣的、光学的な特異な物性が実験・理論両面から注目を集めている[1]。しかしこれらの特徴を備えた実在系はサイズも大きく、擬縮重軌道を数多く持つため、既存の理論計算化学的手法を用いて信頼できる結果を得ることは困難な状況である。本研究では、大サイズの実在系に適用可能なスピン非制限の分子軌道法および密度汎関数法から求められた自然軌道と占有数を用いた解析に基づき、スピン射影によるスピン混合効果を取り除く方法を開発する。この方法は、これまで適用が困難であった共役マルチラジカル系も取り扱え、開殻の程度を表すジラジカル因子に対応する奇電子密度分布や奇電子数、さらに(超)分極率などの光学物性の計算と解析を可能にすると期待される。いくつかの開殻分子モデルを取り上げ、スピン混合補正の効果の汎関数による依存性についても検討する。またナノグラフェン系の奇電子密度や超分極率をジラジカル因子ごとの寄与に分解し、マルチラジカル性が奇電子分布や超分極率へ及ぼす効果を解明する。

【自然軌道の寄与への分解と奇電子密度】 開殻分子系において閉殻を構成しない電子を奇電子と呼ぶが、これらの電子の占める自然軌道の占有数は0と2の間の値をもつ。理論化学に基づき定義される奇電子数や奇電子密度は、開殻分子系の開殻性(ジラジカル因子)とともに開殻性の直観的、空間的な理解に大変役立つ。Head-Gordon[2]により定義された自然軌道 k の奇電子密度および奇電子数は

$$D_k(\mathbf{r}) = \min(2 - n_k, n_k) \phi_k^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}), \quad n_k^{\text{odd}} = \text{Tr} D_k(\mathbf{r}) = \min(2 - n_k, n_k) \quad (1)$$

と表される。これらの軌道すべてに対する総和が全体の奇電子密度と奇電子数を表す。一重項開殻分子系をスピン非制限のHFやDFT(UHFやUDFT)で取り扱う場合、式(1)に基づいてジラジカル因子を

$$y_i \equiv \frac{1}{2} \text{Tr} [D_{\text{HOMO}-i}(\mathbf{r}) + D_{\text{LUMO}+i}(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} (n_{\text{HOMO}-i}^{\text{odd}} + n_{\text{LUMO}+i}^{\text{odd}}) \quad (2)$$

と定義する。また、 y_i に対応する奇電子密度を次のように定義する。

$$D^{y_i}(\mathbf{r}) \equiv D_{\text{HOMO}-i}(\mathbf{r}) + D_{\text{LUMO}+i}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

一方、物理量の計算に必要な一電子縮約密度は、次のようにかける。

$$d(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{N/2-1} [n_{\text{HOMO}-i} \phi_{\text{HOMO}-i}^*(\mathbf{r}) \phi_{\text{HOMO}-i}(\mathbf{r}) + n_{\text{LUMO}+i} \phi_{\text{LUMO}+i}^*(\mathbf{r}) \phi_{\text{LUMO}+i}(\mathbf{r})] \equiv \sum_{i=0}^{N/2-1} d^{y_i}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

ここで、 $d^{y_i}(\mathbf{r})$ は、ジラジカル因子 y_i に対応する一電子縮約密度を表す。

【占有数に対するスピン射影】 占有数に対する Perfect-pairing-type のスピン射影スキーム [式(5)] [3] を適用する。

$$n_{\text{HOMO}-i}^{\text{SP}} = \frac{(n_{\text{HOMO}-i}^{\text{U}})^2}{1 + (S_i^{\text{U}})^2} \equiv 2 - y_i^{\text{SP}}, \quad n_{\text{LUMO}+i}^{\text{SP}} = \frac{(n_{\text{LUMO}+i}^{\text{U}})^2}{1 + (S_i^{\text{U}})^2} \equiv y_i^{\text{SP}}. \quad (5)$$

ここで、 S_i^{U} は、corresponding orbital の重なり積分、 y_i^{SP} は山口らにより定義されたスピン射影したジラジカル因子[3]である。式(1)の定義による奇電子密度の計算にこのスピン射影占有数[式(5)]を用い、奇電子密度のトレースによりジラジカル因子[式(2)]を求めると、この式(5)のジラジカル因子に一致する。すなわち、 y_i^{SP} に対応する近似スピン射影奇電子密度分布が式(3)を用いることで得られる。また、式(4)の占有数部分にこのスピン射影占有数を用いると、近似スピン射影一電子縮約密度が得られる。これを用いることで、様々な近似スピン射影 (ASP) 一電子プロパティを求めることができる。例えば、第二超分極率 γ_{abcd} は、一電子縮約密度の電場による3階微分量 (γ 密度) を用いて以下の式で与えられる[4]が、この一電子縮約密度に近似スピン射影一電子縮約密度を用いると、近似スピン射影 γ_{abcd} が求められる。

$$\gamma_{abcd} = -\frac{1}{3!} \int r_a d_{bcd}^{(3)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=0}^{N/2-1} \left(-\frac{1}{3!} \int r_a d_{bcd}^{y_i(3)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \equiv \sum_{i=0}^{N/2-1} \gamma_{abcd}^{y_i} \quad (6)$$

図1に p -キノジメタンモデル[1]を用いた γ (長軸方向成分) のジラジカル因子依存性に対する LC-UBLYP($\mu=0.47$) (a) と ASP-LC-UBLYP($\mu=0.47$)の結果(b)を高精度な UCCSD(T)の結果とともに示す。スピン射影により、小さいジラジカル因子領域では γ の過大評価が補正され、大きなジラジカル因子領域では過小評価が補正される。結果として、近似スピン射影により定量的にも UCCSD(T)の結果をよりよく再現することがわかる。詳細は当日報告する。

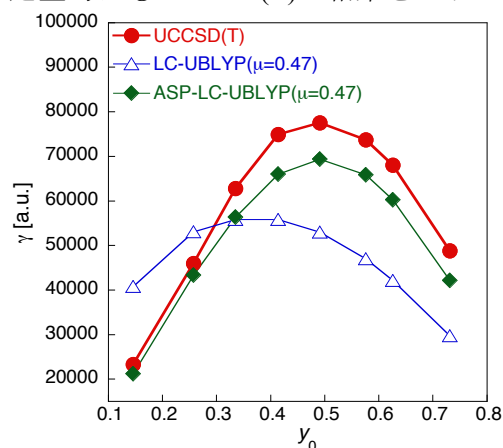


図1. p -キノジメタンモデルにおける γ のジラジカル因子 (y_0) 依存性。基底関数 6-31G*+ p ($\zeta=0.0523$)。

【参考文献】

- [1] A. Shimizu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 5482 (2009); M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [2] M. H-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 508 (2003). [3] K. Yamaguchi (1990) In: Carbo R, Klobukowski M (eds) *Self-Consistent Field: Theory and Applications*, Elsevier, Amsterdam, p 727. [4] M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **103** 4175 (1995).