

近似スピン射影法を用いた構造最適化手法の開発と 多核錯体への展開

(阪大院理) ○北河康隆・庄司光男・小泉健一・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。しかし、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。当研究グループではこれまで、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、近似的にこのスピン混入を取り除いたエネルギー (E^{APLS}) を求める手法 (近似スピン射影法) を開発してきた (式(1)) [1]。

$$E^{APLS} = \alpha E^{LS} - \beta E^{HS}, \text{ ただし } \alpha = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{exact}^{LS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle^{LS}}, \beta = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle^{LS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{exact}^{LS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle^{LS}} \quad (1)$$

本研究ではまず、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った。この方法により、BS法のスピン混入を近似的に取り除いた構造最適化が可能になった。次に、この手法を多核遷移金属錯体の部分構造最適化へと適用した。従来のBS法での構造最適化結果と比較する事により、AP法による構造最適化の有効性を検証するとともに、一般的な構造最適化に於けるスピン混入の度合いを明らかにした。

【理論】 E^{APLS} が座標に対する関数であると仮定すると、それをTaylor展開すれば、次のようにかける。

$$E^{APLS}(\mathbf{R}_0^{APLS}) = E^{APLS}(\mathbf{R}) + \mathbf{X}^T \mathbf{G}^{APLS}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \mathbf{X}^T \mathbf{F}^{APLS}(\mathbf{R}) \mathbf{X} \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{R}_0^{APLS} 、 \mathbf{G}^{APLS} 、 \mathbf{F}^{APLS} はそれぞれ E^{APLS} の停留点、勾配、ヘシアンである。また、 \mathbf{R} は現在の位置、 \mathbf{X} は移動ベクトルである。(1)式の α 、 β の微分に関する項

がゼロという近似をおくことによって、

$$\mathbf{G}^{APLS}(\mathbf{R}) = \alpha\mathbf{G}^{LS}(\mathbf{R}) - \beta\mathbf{G}^{HS}(\mathbf{R}), \quad \mathbf{F}^{APLS}(\mathbf{R}) = \alpha\mathbf{F}^{LS}(\mathbf{R}) - \beta\mathbf{F}^{HS}(\mathbf{R})$$

とスピン射影後の勾配とヘシアンを求めることができ、構造最適化が可能となる。

【計算結果】 図 1 に示す $2\text{Fe}^{3+}2\text{S}^{2-}$ クラスターを含有するモデル錯体 (1) を構築し、まず通常の UBLYP 法で全体の構造最適化を行った。次に、その構造を初期構造として AP 法で部分構造最適化を行った (AP-UBLYP 法)。結果を表 1 に示した。UBLYP 法は HS 状態の混入により Fe-Fe 距離が伸びているが AP-UBLYP 法では短くなりスピン混入が補正されている事が分かった。結果の詳細は当日報告する。

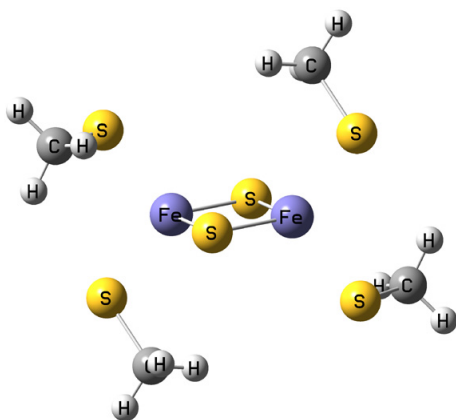


図 1 $2\text{Fe}2\text{S}$ クラスターを含有するモデル錯体 (1)

表 1 錯体 (1) の構造最適化の結果

	R(Fe-Fe)/Å	∠(Fe-S-Fe)/°	∠(S-Fe-S)/°
UBLYP 法	2.767	75.66	104.34
AP-UBLYP 法* (Fe のみ最適化)	2.74	75.0	105.0
AP-UBLYP 法* (2Fe2S のみ最適化)	2.74	75.4	104.6

*Threshold ; Gradient 0.001au, Max Displacement 0.005au

【Reference】

[1] K. Yamaguchi et al., *CPL*, 1993, 210, 201; *Theochem*, 1994, 310, 205