

簡便的なスピン射影法を用いたビラジカル系における 励起エネルギー計算の理論的研究

(阪大院・理) ○山田悟, 山中秀介, 北河康隆, 浜本智大, 山口兆

【序】近年は、時間依存密度汎関数法(TD-DFT: time dependent density functional theory)のような量子化学計算手法の発達により、多くの有機系においてスペクトル計算が行なわれ、実験結果との比較がなされている。しかし開殻系におけるこれらの計算は実験との一致がよいとは言えない。例えば系内にラジカルソース的なサイトを2つ持つビラジカル系において、基底一重項からの励起エネルギーを求める際には、RCISのようなスピン制限解を単配置参照する計算法はあまりよい結果を与えない。そのためMR-CIのような多配置参照型の計算を行なう必要が有る。スピン非制限型の非対称(BS)解を参照すればこの多配置参照の効果を取り入れることが出来るが、この場合には高次スピン多重項の混入(spinecontamination)による影響が大きく、やはりよい計算結果を与えない。そのため、得られた基底および励起状態に対してスピン射影を施すことによってこの高次スピン多重項による効果を取り除く必要がある。我々は以前より基底状態に対する簡便的なスピン射影法を提案しているが、今回はこれを励起状態に拡張し、スピン非制限型の単配置参照による励起エネルギーの計算結果を改善する方法について議論する。本研究では図1のような対称系三中心ビラジカル系を対象として、spinecontaminationの度合いと簡便的なスピン射影法の適用性についての考察を行なう。

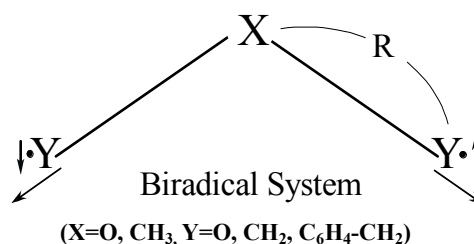


図1. 研究対象となる対称な3中心ビラジカル系。

【理論】ビラジカル系における基底一重項と三重項状態のエネルギー差が、そのスピン状態のみに起因するものと仮定する。三重項を超える高次多重項の影響を無視すると、非制限なBS解および三重項状態(HS)それぞれにおける S^2 の固有値(${}^{BS}\langle S^2 \rangle$, ${}^{HS}\langle S^2 \rangle$)よりspinecontaminationの度合いを見積もることが出来る。このcontaminationによってBS解と真の一重項基底状態とのエネルギー差が生じていると考えられるので、BS解に対するエネルギー補正項(Δ_{BS})はBSおよびHSのエネルギー(${}^{BS}E$, ${}^{HS}E$)を用いて以下のように与えられる:

$$\Delta_{BS} = \frac{{}^{HS}\langle S^2 \rangle}{{}^{HS}\langle S^2 \rangle - {}^{BS}\langle S^2 \rangle} ({}^{BS}E - {}^{HS}E) \quad (1).$$

ビラジカルのSingletな励起状態にはin-phaseとout-of-phaseの2種類のzwitterionic(ZW)な状態が考えられる。これらの励起状態をBS解より求めた時、参照したBS解に含まれるspinecontaminationがそのまま励起状態に反映されると仮定する。まずout-of-phaseなzwitterionic状態(ZW-)においては、参照されるBS解におけるspinecontaminationは一の結合により相殺され、励起状態におけるspinecontamination補正項は0とみなせる。一方、in-phaseなzwitterionic状態(ZW+)についてはBS解のspinecontamination

が残るため、補正項はBS解からZW+への励起エネルギー($\Delta E_{g \rightarrow ZW^+}$)を用いて以下のように与えられる:

$$\Delta E_{ZW^+} = \frac{{}^{HS}\langle S^2 \rangle - 2 {}^{BS}\langle S^2 \rangle}{{}^{BS}\langle S^2 \rangle} (\Delta E_{g \rightarrow ZW^+} - {}^{HS}E + {}^{BS}E) \quad (2).$$

励起エネルギーについての補正は、BS解の真の一重項基底状態に対する補正項 (Δ_{BS}) を加えて、以下ようになる:

$$\begin{aligned} \Delta E_{ZW^-} &= \Delta_{BS}, \\ \Delta E_{ZW^+} &= \Delta_{ZW^+} + \Delta_{BS} \end{aligned} \quad (3).$$

【結果】 オゾン (O_3) 及び $O(CH_3)_2$ における ZW-, ZW+それぞれの励起エネルギーの計算結果を図2に示す。ビラジカルの構造はその中心角度を固定し対称性を保ったまま中心原子とラジカルサイト間の距離(R)を変化させ、系におけるビラジカル性を変化させて励起エネルギーの変化を調べた。エネルギー計算には Hybrid DFT 法の一つである B3LYP 法を用い、基底関数には 6-31+G*を使用した。

図2より明らかなように、TD-RB3LYP による ZW+への励起エネルギー(ΔE_{ZW^+})は高すぎ、逆に TD-UB3LYP による ΔE_{ZW^+} は低すぎる。特に TD-UB3LYP による ΔE_{ZW^+} は ZW-への励起エネルギー(ΔE_{ZW^-})を下回っている。式(3)のスピン射影補正 (AP-で示される) により、 ΔE_{ZW^-} は若干上昇するだけだが、 ΔE_{ZW^+} は大幅に改善される。R が大きくなる事でオゾンのビラジカル性は増大するが、それに伴い ΔE_{ZW^-} と ΔE_{ZW^+} との差は増大する傾向を示す。

より詳細な議論と他のビラジカル系の結果は当日示す。

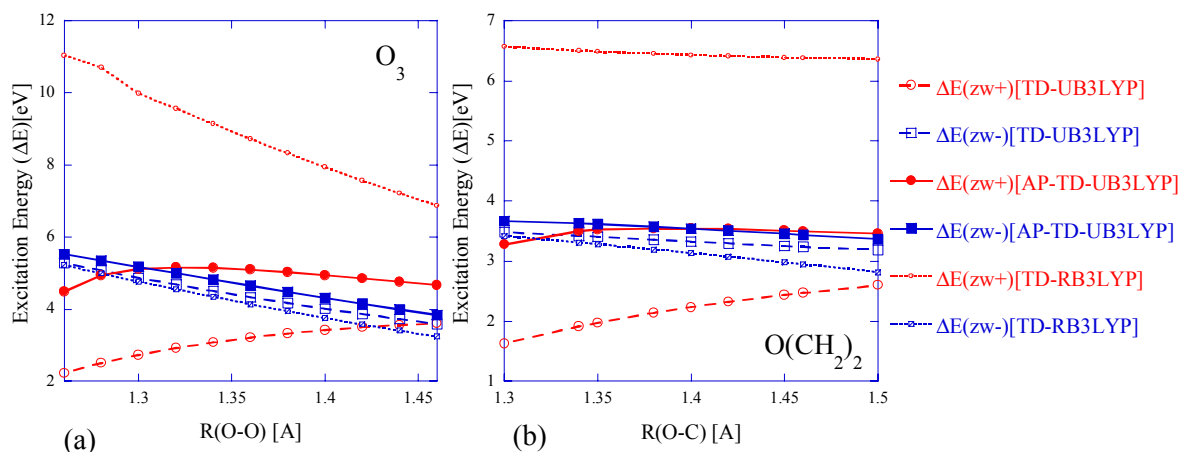


図2. (a) O_3 および (b) $O(CH_2)_2$ における in-phase(+)な zwitterionic (ZW) 状態と out-of-phase(-)な ZW- への励起エネルギー($\Delta E(zw^-)$, $\Delta E(zw^+)$)の計算結果。基底状態計算には制限(R)および非制限(U)の B3LYP 法を用い、励起エネルギーはそれらを元に TD-DFT 計算を行った。今回提案する近似スピン射影法による補正結果は[AP-TD-UB3LYP]となる。なお量子化学計算には、Gaussian03 プログラムパッケージを用いた。