

【序】近年、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、局在スピンの出現する系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重大な欠点がある。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 ( $E_{AP}^{LS}$ ) を求める手法 (近似スピン射影法) を開発してきた (式(1)) [1]。

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

ごく最近、当研究グループではこの近似スピン射影 (approximate spin projection; AP) 法を用いた構造最適化法の開発を行い、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にした[2]。本発表では、この手法を幾つかのピラジカル種に適用し、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】  $E_{AP}^{LS}$  を座標の関数としてTaylor展開すると、次のようにかける。

$$E_{AP}^{LS}(\mathbf{R}_0^{AP}) = E_{AP}^{LS}(\mathbf{R}) + \mathbf{X}^T \mathbf{G}_{AP}^{LS}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \mathbf{X}^T \mathbf{F}_{AP}^{LS}(\mathbf{R}) \mathbf{X} \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{R}_0^{AP}$ 、 $\mathbf{G}_{AP}^{LS}$ 、 $\mathbf{F}_{AP}^{LS}$  はそれぞれ  $E_{AP}^{LS}$  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。構造最適化に必要な  $\mathbf{G}_{AP}^{LS}$  は

$$\mathbf{G}_{AP}^{LS}(\mathbf{R}) = \left\{ \alpha(\mathbf{R}) \mathbf{G}_{BS}^{LS}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R}) \mathbf{G}_{BS}^{HS}(\mathbf{R}) \right\} + \frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \left\{ E_{BS}^{LS}(\mathbf{R}) - E_{BS}^{HS}(\mathbf{R}) \right\} \quad (3)$$

となるが、本研究では  $\frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}}$  を数値微分を用いて解くことにより  $\mathbf{G}_{AP}^{LS}$  を求め構造最適化を行った。

【結果】ここでは一例として、カルベン ( $\text{CH}_2$ ) の結果を記した。カルベンは平面内と平面外に二つのスピンを有し、ピラジカル構造を有する (図1)。実験的に三重項と一重項の構造が明らかになっているが、BS法による一重項の計算では三重項の混入により、 $\angle \text{H-C-H}$  が過大評価されている。一方、AP法ではスピン混入が除かれ、計算結果と実験結果が良く一致した。詳細は当日報告する。

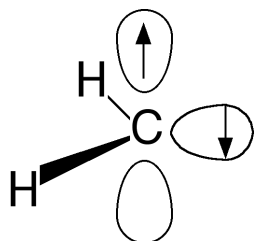


図1 一重項カルベンの模式図

表1 BS法とAP法による  $\text{CH}_2$  の構造最適化結果

spin state	method <sup>1)</sup>	$r(\text{C-H})/\text{\AA}$	$\angle \text{H-C-H}/\text{deg}$
triplet	BS-HF	1.071	130.7
	Expt. ( $^3B_1$ )	1.077	134.0
singlet	BS-HF	1.083	115.5
	AP-HF	1.098	102.9
	Expt. ( $^1A_1$ )	1.107	102.4

1) 基底関数は 6-31G\* を使用