

1P143

2核金属錯体の最適化分子構造におけるスピン混入誤差

(阪大院基礎工) ○北河 康隆, 宮城 公磁, 浅岡 瑞稀, 寺本 玲奈,
名取 圭紀, 中野 雅由

Spin contamination error in optimized molecular geometry of dinuclear metal complexes

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.) ○Yasutaka Kitagawa,
Koji Miyagi, Mizuki Asaoka, Rena Teramoto, Yoshiki Natori, Masayoshi Nakano

【序】強い電子間相互作用から局在スピンが出現するような強相関電子系において、様々な興味深い物性が発現することは、以前より知られている。物性物理の分野においては、バンド計算において DFT+U などの計算手法が発達し、理論面からもこれまでに種々の報告がなされている。他方、単一分子においても電子相関により開殻性が出現し、それが様々な分子物性へとつながっていることが明らかになっている。これらを開殻分子と呼び、近年では分子機能の観点から、盛んに量子化学理論に基づいた研究が進められている。従来これらの系では、複数の電子配置を考慮した完全活性空間 (Complete Active Space: CAS) 法が動的電子相関補正のための摂動法とともに適用されてきた (CASPT2 など)。しかしながら、複数の遷移金属原子を有する複核錯体などでは大きな CAS 空間が必要となり、その計算が容易ではない。近年では DMRG 法などにより、巨大な計算が可能となっており、詳細な電子状態解析も報告されているが、¹ その根底をなす分子構造の最適化に関しては、現段階では密度汎関数 (DFT) 法で行われる場合が多い。開殻分子の構造最適化の場合、 α と β 電子に異なる軌道を与える Broken-Symmetry (BS) 法と DFT 法とを併用した BS-DFT 法が、その低い計算機コストから盛んに適用されている。しかし、本計算法では、高スピン状態が低スピン状態に混入するスピン混入誤差が生じる。当研究グループでは以前より、山口らによる近似スピン射影 (Approximate spin projection: AP) 法に基づきこのスピン混入誤差を除いた構造最適化を提唱してきた。^{2,3} また近年では、他のスピン射影法による構造最適化も提案されている。⁴ しかし、BS-DFT 法で最適化された構造にはどの程度の誤差が含まれているのか、その定量的議論は十分ではない。そこで本研究では、特に静的電子相関が強い遷移金属2核錯体に着目し、BS 法で最適化した分子構造に含まれるスピン混入誤差を、AP 法と比較することにより定量的に議論した。

【理論背景】本研究では、山口らのハイゼンベルグモデルに基づくAP法を用いた。AP法では、BS

法による低スピン (LS) 状態と高スピン (HS) 状態のエネルギー、そして $\langle \hat{S}^2 \rangle$ 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 ($E_{\text{APBS}}^{\text{LS}}$) が得られる。^{2,3}

$$E_{\text{APBS}}^{\text{LS}} = aE_{\text{BS}}^{\text{LS}} - bE^{\text{HS}}, \text{ 但し } a = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{\text{LS}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}}, \quad b = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{\text{LS}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}} \quad (1)$$

(1)式より、近似スピン射影後のエネルギー勾配 ($\mathbf{G}_{\text{APBS}}^{\text{LS}}$) は

$$\mathbf{G}_{\text{APBS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) = \{a(\mathbf{R})\mathbf{G}_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - b(\mathbf{R})\mathbf{G}_{\text{BS}}^{\text{HS}}(\mathbf{R})\} + \frac{\partial a(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \{E_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - E_{\text{BS}}^{\text{HS}}(\mathbf{R})\} \quad (2)$$

となる。³ このスピン射影後のエネルギー勾配を用いて構造最適化を行った。

【結果】 上述の通り、本研究では静的電子相関が強い、遷移金属2核錯体のうち、特にCr(II)、Cu(II)の2核錯体に着目した。ここでは紙面の都合上、図1に示した Cr(II)2核錯体 ($\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 錯体 (1)) に関して述べる。本錯体は形式的に4重結合を有する金属2核部位を内包しているが、強い電子相関からスピン分極した電子状態が BS 法より得られる。本錯体において、様々な汎関数を用い BS 法と AP 法で構造最適化を実行した結果を表1にまとめた。汎関数によらず、BS 法では 3-5%程度の誤差を有していることがわかる。この差は、例えば Cr(II)間の磁氣的相互作用について誤った結果を導く場合がある。詳細は当日報告する。

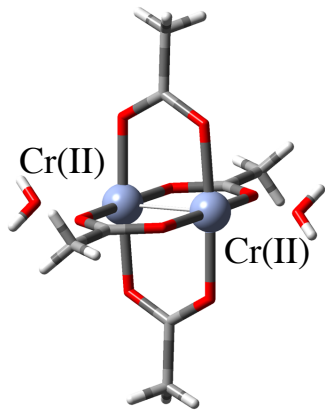


図1 $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 錯体 (1)

表1 最適化された錯体(1)の Cr 間距離^{a)}とスピン混入誤差 Δ ^{a)}

	$R_{\text{Cr-Cr}}(\text{BS})$	$R_{\text{Cr-Cr}}(\text{AP})$	$\Delta(\text{BS-AP})$
M062X	2.531	2.482	0.049
BHandHLYP	2.521	2.476	0.045
M06	2.435	2.367	0.068
PBE0	2.426	2.358	0.068
mPW1PW91	2.427	2.358	0.069
B3LYP	2.407	2.331	0.076
O3LYP	2.370	2.283	0.087
TPSSh	2.337	2.248	0.089
LC-wPBE	2.446	2.383	0.063
CAM-B3LYP	2.449	2.379	0.070
HSE2PBE	2.424	2.352	0.072

In Å

References:

1. Y. Kurashige, G.K.-L. Chan, T. Yanai, *Nature Chem.*, **2013**, 5, 660.
2. (a) K. Yamaguchi, Y. Yoshioka, T. Takatsuka, and T. Fueno, *Theor. Chim. Acta.*, **1978**, 48, 185, (b) K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, K.N. Houk, *Theor. Chim. Acta.*, **1988**, 73, 337, (c) K. Yamaguchi, M. Okumura, W. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 210, 201, (d) S. Yamanaka, M. Okumura, M. Nakano, K. Yamaguchi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1994**, 310, 205.
3. (a) Y. Kitagawa, T. Saito, M. Ito, M. Shoji, K. Koizumi, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 442, 445, (b) T. Saito, Y. Kitagawa, M. Shoji, Y. Nakanishi, M. Ito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 456, 76, (c) Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 483, 168.
4. (a) R. Schutski, C. A. Jiménez-Hoyos, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **2014**, 140, 204101, (b) 上島, 北浦, 天能, 第 19 回 理論化学討論会(2B18) **(2016)**.