近似スピン射影法の開発と多核遷移金属錯体の電子状態・分子構造・物性解明への展開

Development of approximate spin projection method and its application for elucidation of electronic structures, molecular structures and physical properties of polynuclear metal complexes

大阪大学大学院基礎工学研究 北河 康隆*

広島市立大学大学院情報科学研究科 齋藤 徹

大阪大学大学院理学研究科 山口 兆

Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University, Graduate School of Science, Osaka University, Yasutaka Kitagawa*, Toru Saito, Kizashi Yamaguchi

Received April 12, 2018 ; E-mail: kitagawa@cheng.es.osaka-u.ac.jp

A broken-symmetry (BS) method is now widely used for systems that involve (quasi) degenerate frontier orbitals because of their lower cost of computations. The BS method splits up-spin and down-spin electrons into two different spatial orbitals. Within the BS method, therefore, a singlet spin state of the degenerate system is expressed as a spin-polarized state e.g. a singlet diradical. However the spin-polarized wavefunction suffers from a serious problem called a spin contamination error. An approximate spin projection (AP) method can eliminate the error from the BS solution by assuming the Heisenberg model, and one can obtain molecular energies and its derivatives without the error. In this accounts, we illustrate a theoretical background of the BS and AP methods, starting from a bond dissociation of the simplest H_2 molecule. And we also show some examples of its application especially for $Cr(II)_2$ complex that is a typical spin-polarized system with a multiple bond.

■ はじめに

近年の量子化学理論および計算機の発達、実在する比較的大きな分子の第一原理計算を可能とした。また、第一原理計算に関する商用ソフトウェアの普及は、広く研究者に量子化学計算を実行する環境を提供したこともあり、様々な分子の電子状態、構造、そして特性が第一原理的に求められるようになってきた。今や理論計算は化学分野において、合成、測定に次ぐ第三のアプローチとしての地位を確立しつつある。実際、多くの化学雑誌において、第一原理計算の結果を含んだ論文を目にするようになった。錯体分野に関しても第一原理計算による理論的解釈が行われるようになってきた。¹ 錯体の電

子状態の特徴の一つには、主として d 軌道による擬縮退したフロンティア軌道と、そこに存在する金属イオンの不対電子 (= 電子スピン) の存在があげられる。このような、局在スピンスイトを有する系を一般的に開殻系と呼ぶが、特に複核錯体では、錯体中の金属イオンが複数の局在スピンスイトとなるため、多様なスピン状態を生み出す。² この開殻性を有した物質群は、物性物理の分野では強相関電子系とも呼ばれ、スピン・軌道・フォノンなどが絡み合い、例えば磁性、伝導性、光物性など多様な物性を発現する。³ また近年注目を集めている、PSII 光合成活性中心の Mn クラスタ⁴⁻⁸ やフェレドキシンなどの電子伝達タンパク質に含まれる鉄-硫黄クラスタ⁹⁻¹² なども強相関電子系であり、生体は巧みにこの性質を利用しながら反応を行なっていることも明らかになりつつある。従って、第一原理計算を用い、これらの分子構造・電子 (スピン) 状態そして物性発現機構の関係性をミクロな視点から明らかにすることができれば、そこから機能性分子の設計原理を導出することも可能となる。このように、第一原理計算による錯体の特性解明、そして機能性分子の理論設計は今後ますます進展することが予想される。しかしながら後述するように、

連絡先著者名: 北河 康隆

連絡先: 560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

大阪大学大学院基礎工学研究科

Tel: 06-6850-6267 Fax: 06-6850-6268

Corresponding Author: Yasutaka Kitagawa

Address: Machikaneyama 1-3, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

Keywords: Quantum chemistry, Orbital degeneracy, Electron correlation, Broken-symmetry (BS) method, Approximate spin projection (AP) method, Spin contamination error, Spin-polarization, Singlet diradical, Effective exchange integral (J) values

錯体の電子状態計算には、この開殻系に起因する難しさがある。この問題を解決するために、我々のグループではこれまで一貫して強相関電子系を扱うための理論開発と、遷移金属錯体ならびに関係物質群への展開、そして機能発現機構の解明を進めてきた。そのような観点から、本 Accounts では多核錯体などの強相関電子系の第一原理計算法として、現在世界的に用いられているスピン非制限 (broken-symmetry: BS) 法の基礎とそれに内包されるスピン混入誤差という致命的な問題点、そして、その問題点の解決のために我々のグループで一貫して開発されてきた近似スピン射影 (Approximate spin projection: AP) 法の導出と具体的な適用例、そして最後には最近の展開までを紹介する。

2. 理論背景

2.1 フロンティア軌道の擬縮退と電子相関

通常、原子や分子は有限の HOMO–LUMO ギャップを有している。他方、無限個の原子が集合したバルクでは、軌道が連続となり、バンドを形成する。通常、バンドギャップは一般的な分子の HOMO–LUMO ギャップよりも小さい。また無限サイズとまではいかなくても、分子サイズが大きくなると、HOMO–LUMO ギャップが小さくなり、フロンティア軌道が擬縮退しはじめる (Fig. 1)。特に、d 軌道を有する金属原子が複数個集積した多核金属錯体や金属ナノクラスターの場合はその傾向が顕著となる。このように、離散した軌道を有しながらも、HOMO–LUMO のエネルギーが近づいてくると、占有軌道内の 2 電子のクーロン反発と、HOMO–LUMO ギャップが拮抗してくる場合がある。そういった場合、平均場から求めた基底状態の波動関数単一では電子状態を表現することができなくなり、励起状態も加えた複数の波動関数の線形結合で表現しなければならない。¹³

Fig. 1 Illustration of a difference in electronic structures between bulk, polynuclear complex and small molecule.

ここでは『化学結合』という視点から、最も簡単な例として水素分子の結合解離を例にして考えてみよ

う。Fig. 2 に示したように、結合 (covalent) 領域では、HOMO–LUMO ギャップ (ΔE) は有意に大きく、近似として水素分子の波動関数は結合性軌道に 2 電子が入った波動関数 (基底配置) の単一行列式として表すことができる。一般的には、このような波動関数は、周りの電子との相互作用を“場”として取り込んだ平均場、つまり Hartree-Fock (HF) 法により求める。しかしながら、徐々に原子間距離を長くしてゆくと、水素原子の 1s 軌道同士の軌道の重なりが小さくなり、結果として HOMO と LUMO のエネルギー差が小さくなってゆく。結合性軌道には通常二つの電子 (up-spin と down-spin あるいは α 電子と β 電子。ここでは便宜上 up-spin と down-spin に統一する) が入るが、HOMO の 2 電子間に働くクーロン反発 (U) と HOMO–LUMO ギャップとが拮抗してくると、LUMO へ 2 電子励起した状態 (二つの電子が LUMO に入った励起配置) の寄与が無視できなくなり、基底状態といえども、基底配置と励起配置の両方を取り込まなければならない。この効果を量子化学では静的電子相関効果 (static correlation effect あるいは non-dynamical correlation effect) と呼ぶ。言い換えるならば、擬縮退した系の波動関数は複数の行列式の線形結合として表現しなければならない。そして最終的には二つの 1s 軌道へと解離するが、この場合は基底配置と 2 電子励起配置の寄与が 1:1 の状態として表現される。

さて、水素分子に限らず一般的な安定分子では、HOMO に二つの電子スピンの反平行が入った 1 重項が基底状態となる。しかし、このような HOMO–LUMO の擬縮退が起こった場合、HOMO および LUMO に同一スピンの電子が 1 個ずつ入る 3 重項状態とのエネルギー差は小さくなることが予測される。もし、二つのスピン多重度間のエネルギー差が十分小さくボルツマン分布で有為に 3 重項状態が現れる場合、磁化率測定で温度依存の

Fig. 2 Illustration of a difference in electronic structures between closed-shell (covalent) and open-shell (diradical) systems by using a bond dissociation of the H_2 molecule. ($X = \text{HOMO, LUMO}$) and ($Y = a, b$) are molecular and atomic orbitals, respectively. c_n ($n = 1, 2$) represents the coefficient of each determinant.

磁化が観測されることとなる。また、もし二つの軌道が(直交することにより)完全に縮退した場合には、フント則により二つの電子スピンは平行に配置し、強磁性状態をとる。

さて、このような擬縮退の寄与を波動関数理論では、Scheme 1 に示したように、基底配置と励起配置とが混合する(線形結合をとる)ことで表現し、擬縮退の度合いが大きくなるにつれ、励起配置の係数が大きくなる。

$$|\Psi\rangle = c_1 |\uparrow\uparrow\rangle + c_2 |\uparrow\downarrow\rangle + c_3 |\downarrow\uparrow\rangle + \dots$$

Scheme 1 Expression of molecular wave-function including both ground and excited electronic configurations. Each configuration () expresses a single determinant. c_n ($n = 1, 2, \dots$) represents the coefficient of each determinant.

Scheme 1 に示したように、全ての必要な電子配置を取り入れて係数 c_i を求め分子の波動関数を求める方法を、配置間相互作用 (CI) 法と呼ぶが、多くの行列式を扱うことから非常に計算機コストがかかる。その回避の為に、擬縮退した軌道のみを選択して CI 的に取り扱う方法を完全活性空間 (CAS) CI 法という。さらに、CAS 法をベースにして、各行列式の中の軌道係数も最適化する方法 (CASSCF 法や MRSCF 法) や、さらに後述する動的電子相関の寄与も考慮する方法 (CASPT2 法、MRMP2 法など)¹⁴⁻¹⁶ があり、また近年ではその発展系として DDCI 法¹⁷⁻¹⁸、CASDFT 法¹⁹⁻²¹、MRCC 法²²⁻²⁴、DMRG-CT 法²⁵⁻²⁷ なども提案されている。しかし、多核錯体では考慮しなければならない d 軌道(場合によっては配位子の π 軌道も含む) が非常に多くなってしまうために、計算機コスト的に大きな分子への適用は困難な場合が多い。

2.2 Broken-symmetry 法

より大きな分子種を少ない計算機資源で計算するには、平均場近似である Hartree-Fock (HF) 法のように単一の行列式で記述できた方がよい。そこで、現在最も頻繁に用いられている手法はスピン対称性を満たさない Broken-symmetry (BS) 法である。^{13,28-31} BS 法は up-spin の電子と down-spin の電子を異なる空間(空間軌道)で表現する方法である。これは通常の up-spin の電子と down-spin の電子が同じ空間を占める手法(スピン対称性を満たした手法 (Symmetry-adapted (SA) 法あるいは制限 (Restricted) 法) に対して、非制限 (Unrestricted) 法あるいは DODS (different orbitals for different spins) 法とも呼ばれる。この手法は無限遠に離れた水素分子を想像すると理解しやすい。無限遠に離れた水素分子では、各々の水素原子の 1s 軌道に up-spin あるいは down-spin が入ることが容易に想像できる。本来、1 重項状態では、up-spin と down-spin の電子は同じ空間分布を示す(同じ

空間軌道に入る) が、このような場合は異なった分布を示す。これをスピン分極といい、スピン分極した系を開殻系(あるいは 1 重項ジラジカル)と呼ぶ。BS 法では、ジラジカル(ビラジカルともいう)状態を結合性軌道(上記の水素の場合は HOMO)と、それに対応する反結合性軌道(同様に LUMO)の波動関数の混合によって表現する。Fig. 2 の水素分子では、up-spin、down-spin それぞれのスピン分極した HOMO は

$$\psi_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} = \cos\theta\psi_{\text{HOMO}} + \sin\theta\psi_{\text{LUMO}} \quad (1a)$$

$$\bar{\psi}_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} = \cos\theta\psi_{\text{HOMO}} - \sin\theta\psi_{\text{LUMO}} \quad (1b)$$

と表現される。¹³ ここで、 $0 \leq \theta \leq 45^\circ$ であり、 ψ_{HOMO} 、 ψ_{LUMO} はそれぞれ、スピン分極のない SA 法での HOMO と LUMO の波動関数を表す。また波動関数の上の“-”は down-spin の電子が入っていることを意味する。 ψ_{HOMO} 、 ψ_{LUMO} それぞれが Fig. 2 の水素原子 a、b の 1s 原子軌道の線形結合であることを考えると、 $\theta = 0^\circ$ の時は、 $\psi_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} = \bar{\psi}_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} = \psi_{\text{HOMO}}$ となり、スピン分極のない状態、他方 $\theta = 45^\circ$ の時は $\psi_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} = \phi_a$ 、 $\bar{\psi}_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} = \phi_b$ (ただし、 ϕ_a 、 ϕ_b は水素原子 a、b の 1s 軌道) となり、完全に解離した状態、のようにそれぞれ表現できることになる。この時、BS 法による分子全体の波動関数は

$$\mathbf{G}_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) = \frac{\partial E_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = \left\{ \alpha(\mathbf{R}) \mathbf{G}_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R}) \mathbf{G}^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} + \frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} [E_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - E^{\text{HS}}(\mathbf{R})] \quad (2)$$

となる。 $|\Psi^{\text{Triplet}}\rangle$ は 3 重項の波動関数を表しており、BS 法のスピン分極した 1 重項の波動関数には、3 重項が混入していることがわかる。しばしば 1 重項と 3 重項は全く違った性質を示すことから容易に想像されるが、異なるスピン状態の波動関数の混入は、エネルギーはもちろん、最適化された構造や計算された物性等、様々な結果に深刻なエラーを与える。これを、スピン混入誤差 (spin contamination error) と呼び、BS 法での致命的な欠点となる。³²⁻⁴⁴ この混入の程度は、 $\hat{S}$ をスピン演算子とした時、その $\langle \hat{S}^2 \rangle$ の期待値で判断できる。スピン対称性を満足する場合、

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}} = \frac{S_t}{2} \left(\frac{S_t}{2} + 1 \right) \quad \text{ただし } S_t = N^{\text{up-spin}} - N^{\text{down-spin}} \quad (3)$$

と表現できる(ここで N は電子数) が、BS 法の場合は

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}} = \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}} + N^{\text{down-spin}} - \sum_i |T_i| \quad (4)$$

となり、占有軌道 i の up-spin と down-spin の軌道の重なり積分 (T_i) が 1 からずれる分だけ正確な値から外れることになる(ただし、ここでは各占有軌道間の重なり

りをゼロとした。正確には、各占有軌道間の重なりも考慮する必要がある)。つまり、スピン分極が大きくなり、up-spin と down-spin の重なりが小さくなる程、このエラーは大きくなる。このスピン混入誤差に対する補正が後述する AP 法である。

2.3 ハイゼンベルグハミルトニアンへの射影と山口式

量子化学計算で用いるハミルトニアンは、必要な相互作用（クーロン相互作用、交換相互作用）が全て入っている為に *ab initio*（第一原理）ハミルトニアンという。他方、物理の世界では、注目したい事象に特化し簡略化した、モデルハミルトニアンを導入する場合が多い。スピン分極した系のように局在スピンの存在し、その間の相互作用を考える場合には、磁気的な相互作用と捉えることができるため、磁性の分野でよく用いられるハイゼンベルグハミルトニアンをモデルハミルトニアンとして用いる。⁴⁵⁻⁵² 例えば複数あるスピンサイトを a、b、... とラベルすると、ハイゼンベルグハミルトニアンは、

$$\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = -2 \sum J_{ab} \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (5)$$

$\hat{S}_c$: サイト c におけるスピン演算子

J_{ab} : サイト ab 間の有効交換積分値 (J 値)

となる。ここで、 J は局在スピン間のカップリング係数で、この符号と大きさにより、スピン状態間のエネルギー差が定義される。実験的には、異なったスピン状態への熱励起による状態分布の様子から、 J が求められる。他方、第一原理計算より得られた情報を用いることにより、この J 値を算出することができる。ここでは最も簡単な例として、前述の解離した水素分子のような、二つのスピンサイトにおけるハイゼンベルグハミルトニアンを考える。

$$\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = -2J_{ab} \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (6)$$

Fig. 3 Illustration of a difference in calculated singlet-triplet energy gap (S-T gap) between spin adapted (SA) and broken-symmetry (BS) methods. The BS method includes the spin contamination error in the singlet state.

Fig. 3 に示したように、二つのスピンが反強磁性的 (anti-ferromagnetic、あるいはスピン分極した low spin

(LS) state。このモデルでは BS singlet) および強磁性的 (ferromagnetic coupling あるいは high spin (HS) state。このモデルでは triplet) にカップルした 2 状態を考え、全スピン演算子を各スピンサイトの演算子の和と考える ($\hat{S} = \hat{S}_a + \hat{S}_b$)。すると、式は

$$\hat{H} = -2J_{ab} \left(-\hat{S}^2 + \hat{S}_a^2 + \hat{S}_b^2 \right) \quad (7)$$

となることから、1 重項、3 重項のハイゼンベルグモデルでのエネルギー (E) はそれぞれ、

$$E^{\text{Singlet}} = J_{ab} \left(-\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{Singlet}} + \langle \hat{S}_a^2 \rangle^{\text{Singlet}} + \langle \hat{S}_b^2 \rangle^{\text{Singlet}} \right) \quad (8a)$$

$$E^{\text{Triplet}} = J_{ab} \left(-\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{Triplet}} + \langle \hat{S}_a^2 \rangle^{\text{Triplet}} + \langle \hat{S}_b^2 \rangle^{\text{Triplet}} \right) \quad (8b)$$

となる。各スピンサイトのスピンの大きさが 1 重項と 3 重項で変わらない ($\langle \hat{S}_i^2 \rangle^{\text{Triplet}} \cong \langle \hat{S}_i^2 \rangle^{\text{Singlet}}$) とすると、差をとって

$$E^{\text{Singlet}} - E^{\text{Triplet}} = J_{ab} \left(\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{Triplet}} - \langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{Singlet}} \right) \quad (9)$$

となるので、

$$J_{ab} = \frac{E^{\text{Singlet}} - E^{\text{Triplet}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{Triplet}} - \langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{Singlet}}} \quad (10)$$

となる。これは BS 法による計算結果にも適用でき、さらに任意の強磁性的結合状態 (HS)、反強磁性的結合状態 (LS) 状態へと一般化することにより、

$$J_{ab} = \frac{E_{\text{BS}}^{\text{LS}} - E^{\text{HS}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}} \quad (11)$$

が得られる (ここで、 $E_{\text{BS}}^{\text{LS}}$ ならびに E^{HS} は、BS 法での LS 状態と HS 状態のエネルギー)。これを近似スピン射影 (AP) 法による有効交換積分 (J) 値という。有効交換積分値の式の分母は必ず正で、分子は HS 状態と LS 状態のエネルギー差になっており、エネルギーは負の値であることを考えると、

$J_{ab} < 0$ の時、 $E_{\text{BS}}^{\text{LS}} < E^{\text{HS}}$: LS (反強磁性的相互作用) が安定

$J_{ab} > 0$ の時、 $E_{\text{BS}}^{\text{LS}} > E^{\text{HS}}$: HS (強磁性的相互作用) が安定

となる。³⁵⁻⁴¹ この式は、現在では山口式 (Yamaguchi equation) として広く知られており、第一原理計算から磁気的相互作用を算出する際に世界的に利用されている。さて、この式の意味を考えてみよう。式中、分母は LS と HS 状態の $\langle \hat{S}^2 \rangle$ の差、分子はエネルギーの差となっている。もし、1 重項と 3 重項を考えると、式 (3) から、例えば 1 重項の場合は $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0$ 、3 重項の場合は $\langle \hat{S}^2 \rangle = 2$ となる。したがって、式を変形すると、

$E^{\text{Singlet}} - E^{\text{Triplet}} = 2J_{ab}$ となり、いわゆる S-T gap の式となる。しかしながら、すでに見たように、上述の BS 計算ではスピン混入誤差があるために、 $\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{Singlet}} \neq 0$ である。一般的には HS 状態におけるスピン混入誤差は少ないことから、ここでは $\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} = \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{Exact}}^{\text{HS}}$ とすると、

$$E_{\text{BS}}^{\text{Singlet}} - E^{\text{Triplet}} = 2J_{ab} - J_{ab} \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{Singlet}} \quad (12)$$

となる。右辺第 2 項が S-T gap におけるスピン混入誤差であり、言い換えるならば、式 (11) により得られた J 値は、スピン混入誤差を計算式の分母で取り除いた補正值となっている事がわかる (Fig. 3)。このように、ハイゼンベルグモデルを仮定して、近似的にスピン混入誤差を除いた方法という意味で、山口式にはじまる一連のスピン射影法は、近似スピン射影 (Approximate spin projection: AP) 法と呼ばれる。

また、この式は完全にスピン分極した状態 ($T=1$) から covalent な状態 ($T=0$) までをシームレスにつなぐことのできる式であるため、SA 法、BS 法問わず、また様々な系での磁気的相互作用の解析へと適用することが可能である。

2.4 スピン混入誤差のないエネルギー値とその微分

山口式により求めた J 値はスピン混入誤差を除いた値であることを考えると、もし仮に AP 法による (励起配置を考慮しつつも) スピン混入誤差のない 1 重項エネルギー ($E_{\text{AP}}^{\text{LS}}$) が存在するとするならば、下記の等式が成り立つはずである。

$$J_{ab} = \frac{E_{\text{BS}}^{\text{LS}} - E^{\text{HS}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}} = \frac{E_{\text{AP}}^{\text{LS}} - E^{\text{HS}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{Exact}}^{\text{LS}}} \quad (13)$$

尚、ここでも HS 状態のスピン混入誤差が少ない ($\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} = \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{Exact}}^{\text{HS}}$) とした。これを变形すると、

$$E_{\text{AP}}^{\text{LS}} = \alpha E_{\text{BS}}^{\text{LS}} - \beta E^{\text{HS}}, \text{ ただし } \alpha = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{Exact}}^{\text{LS}}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}} \text{ および } \beta = \alpha - 1 \quad (14)$$

となる。^{37,38} これが、AP 法に基づいて BS 法のスピン混入誤差を除いたエネルギー表記となる。このエネルギーはイオン化ポテンシャルや電子親和力の計算、あるいは化学反応の解析など様々な場面で用いることができる。加えて、その微分もまた求めることが可能である。エネルギーの 1 階微分は分子構造最適化に、2 階微分は分子振動解析などに用いられることから、その導出は第一原理計算において極めて重要である。例えば、得られた $E_{\text{AP}}^{\text{LS}}$ はテイラー級数を用いて

$$E_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}_{\text{AP}}^{\text{LS}}) = E_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) + {}^t\mathbf{X}\mathbf{G}_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} {}^t\mathbf{X}\mathbf{F}_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R})\mathbf{X} \quad (15)$$

と展開される。ここで、 $\mathbf{G}_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R})$ および $\mathbf{F}_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R})$ はそれぞれ $E_{\text{AP}}^{\text{LS}}$ の 1 階および 2 階微分である (それぞれ gradient、Hessian と呼ばれる)。また、 $\mathbf{R}_{\text{AP}}^{\text{LS}}$ と $\mathbf{R}$ はそれぞれ構造最適化後と最適化前の座標を表し、 $\mathbf{X}$ はその変位ベクトル ($\mathbf{X} = \mathbf{R}_{\text{AP}}^{\text{LS}} - \mathbf{R}$) である。座標 $\mathbf{R}_{\text{AP}}^{\text{LS}}$ はエネルギー微分がゼロ ($\mathbf{G}_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) = 0$) となる点であるので、もし $\mathbf{G}_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R})$ が計算できれば最適化構造を求めることができる。さて、 $E_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R})$ を原子座標 $\mathbf{R}$ で微分することにより、

$$\mathbf{G}_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) = \frac{\partial E_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = \left\{ \alpha(\mathbf{R}) \mathbf{G}_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R}) \mathbf{G}^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} + \frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \{ E_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - E^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \} \quad (16)$$

が得られる。⁴¹ ここで、 $\mathbf{G}_{\text{BS}}^{\text{LS}}$ と $\mathbf{G}^{\text{HS}}$ はそれぞれ LS (BS) 状態と HS 状態でのエネルギーの 1 階微分 (gradient) である。上述の通り、HS 状態でのスピン混入誤差は無視できるとすると、 $\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} = S(S+1)$ は常に定数であるので、 $\partial \alpha(\mathbf{R}) / \partial \mathbf{R}$ を次のように書き下すことができる。

$$\frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{Exact}}^{\text{LS}}}{\left(\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}} \right)^2} \frac{\partial \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}}{\partial \mathbf{R}} \quad (17)$$

つまり、 $\partial \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}} / \partial \mathbf{R}$ さえ求めることができれば、式 (16) と (17) を用いることにより、スピン分極した系であってもスピン混入誤差を除去した分子構造を求めることができる。また、 $E_{\text{AP}}^{\text{LS}}$ の 2 階微分 (Hessian) $\mathbf{F}_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R})$ に関しても、

$$\mathbf{F}_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 E_{\text{AP}}^{\text{LS}}(\mathbf{R})}{\partial^2 \mathbf{R}} = \left\{ \alpha(\mathbf{R}) \mathbf{F}_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R}) \mathbf{F}^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} + 2 \frac{\partial \alpha(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \{ \mathbf{G}_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - \mathbf{G}^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \} + \frac{\partial^2 \alpha(\mathbf{R})}{\partial^2 \mathbf{R}} \{ E_{\text{BS}}^{\text{LS}}(\mathbf{R}) - E^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \} \quad (18)$$

と求めることができる。⁴¹⁻⁴⁴ ここで $\mathbf{F}_{\text{BS}}^{\text{LS}}$ と $\mathbf{F}^{\text{HS}}$ はそれぞれ 1 重項 (BS) 状態と HS 状態のエネルギーの 2 階微分である。 α の 2 階微分は

$$\frac{\partial^2 \alpha(\mathbf{R})}{\partial^2 \mathbf{R}} = \frac{2 \left(\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{Exact}}^{\text{LS}} \right)}{\left(\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}} \right)^3} \left(\frac{\partial \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}}{\partial \mathbf{R}} \right)^2 + \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{Exact}}^{\text{LS}}}{\left(\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{HS}}^{\text{LS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}} \right)^2} \frac{\partial^2 \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}}}{\partial^2 \mathbf{R}} \quad (19)$$

となることから、 $\partial^2 \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{BS}}^{\text{LS}} / \partial^2 \mathbf{R}$ を求めることにより、式 (18)、(19) より、スピン射影を行なった分子振動数を計算することが可能となる。

2.5 BS 法で得られた波動関数を用いた解析

上記では、エネルギーに対するスピン射影の議論を進めてきたが、次に、波動関数自身に着目してみたい。すでに式 (3) で示したように、BS 法では up-spin と down-spin とが別々の軌道を占めるスピン分極した軌道とな

る。この up-spin と down-spin の分極した HOMO の重なり (T) を考えよう。すると、 T は

$$T = \langle \psi_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} | \bar{\psi}_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} \rangle = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta = \cos 2\theta \quad (20)$$

と式 (1) の HOMO、LUMO の混合係数 θ で記述できることがわかる。この θ を求めるには、自然軌道を導入することが有効である。自然軌道は 1 電子密度行列を対角化したもので、例えば軌道 i に対する自然軌道は

$$\rho_i = n_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle \quad (21)$$

により定義される。 n_i は軌道占有数と言い、その軌道の電子密度のようなものに対応する。前述の水素分子の場合、式 (1) より

$$\langle \psi_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} | \psi_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} \rangle + \langle \bar{\psi}_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} | \bar{\psi}_{\text{HOMO}}^{\text{BS}} \rangle = 2 \cos^2 \theta \langle \psi_{\text{HOMO}} | \psi_{\text{HOMO}} \rangle + 2 \sin^2 \theta \langle \psi_{\text{LUMO}} | \psi_{\text{LUMO}} \rangle \quad (22)$$

となることから、 $n_{\text{HOMO}} = 2 \cos^2 \theta$ 、 $n_{\text{LUMO}} = 2 \sin^2 \theta$ 、 $n_{\text{HOMO}} + n_{\text{LUMO}} = 2$ となる。通常の (スピン分極のない) covalent な結合だと、 $\theta = 0^\circ$ であるので、 $n_{\text{HOMO}} = 2$ 、 $n_{\text{LUMO}} = 0$ つまり、 H_2 の結合性軌道 (HOMO) に電子が 2 個、反結合性軌道 (LUMO) に 0 個電子が入ることになる。他方、完全に結合が解離しジラジカルとなった状態では、 $\theta = 45^\circ$ であるので、 $n_{\text{HOMO}} = n_{\text{LUMO}} = 1$ となる。つまり、結合性軌道と反結合性軌道に 50% ずつ電子が入るといふ、CI 法で述べた描像と一致する。これを式 (20) と対応させると、

$$T = \cos 2\theta = n - 1 \quad (23)$$

となることから、up-spin の軌道と down-spin の軌道重なり (T) は軌道占有数により結びつけられることがわかる。

さて、BS 波動関数の 3 重項を除き、再規格化したものを射影された UHF 波動関数 (PUHF) という。式 (2) からそれを行い、式 (22)、(23) の結果を用いると、次のように記載できる。

$$\begin{aligned} |\psi_{\text{PUHF}}^{\text{Singlet}}\rangle &= \sqrt{\frac{2}{1 + (\cos 2\theta)^2}} \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{2} |\psi_{\text{HOMO}} \bar{\psi}_{\text{HOMO}}\rangle - \frac{1 - \cos 2\theta}{2} |\psi_{\text{LUMO}} \bar{\psi}_{\text{LUMO}}\rangle \right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{1 + T^2}} \left(\frac{1 + T}{2} |\psi_{\text{HOMO}} \bar{\psi}_{\text{HOMO}}\rangle - \frac{1 - T}{2} |\psi_{\text{LUMO}} \bar{\psi}_{\text{LUMO}}\rangle \right) \quad (22) \end{aligned}$$

この式の意味を考えよう。先に述べたように、水素分子の解離は、基底状態であっても結合が伸びるにつれ、2 電子励起状態の寄与が大きくなり、最終的な解離状態では 50% の寄与を持つ。この式も右辺第 1 項が基底状態、第 2 項が 2 電子励起状態 (電子が 2 つ LUMO に入っている状態) という形になっている。この第 2 項、つまり 2 電子励起項に着目すると、その重み (W_D) は、式 (22)、(23) を用いて、

$$W_D = \left\{ \sqrt{\frac{2}{1 + T^2}} \frac{1 - T}{2} \right\}^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{2T}{1 + T^2} \right\} \quad (23)$$

となる。式 (23) のように T が軌道占有数で書けることを思い出すと、

$$y = 2W_D = \frac{n^2 - 4n + 4}{n^2 - 2n + 2} \quad (24)$$

となる。^{53,54} この y がいわゆるジラジカル因子 (diradical character) と呼ばれ、現在、様々な軌道の化学結合の安定／不安定性を議論する際に用いられる因子である。この因子は化学結合が安定で covalent なときは 0 で、結合解離したジラジカル状態では 1 となる。したがって、たとえ CI 計算ができないような巨大な錯体であったとしても、BS 法で得られた波動関数から自然軌道解析を行い、軌道占有数を求めるだけで、励起状態の重みを UHF 法レベルの計算コストで簡便に見積もることができる。

以上の結果をより理解するために、Fig. 4 に水素分子の結合解離に関して、ポテンシャルエネルギー曲線とジラジカル因子、そして CI 計算より求めた W_D をまとめた。Fig. 4(A) の Full CI とは、すべての配置間相互作用 (励起状態の電子配置) を含めた方法で、正確な解離曲線を表している。スピン対称性を満たした SA 法での平均場近似 (restricted Hartree-Fock (RHF)) 法では、結合距離が伸びるにつれ不安定になっており、解離曲線を描くことができない。これは、RHF 波動関数に電荷分離した ($\text{H}^+ \text{H}^-$) 状態が含まれ無限遠方においてもこの項が残ってしまうためである。BS 法である UHF 法では、スピン分極した状態を許すため、ジラジカル状態 ($\uparrow \text{H} \cdots \text{H} \downarrow$) により、水素の解離を近似することができる。UHF 法と RHF 法の曲線は短い水素間距離では一致するが、1.2 Å 付近で分岐する。この分岐点より短距離側、つまり、covalent な結合領域では、HF 法の単一の行列式で近似されるが、より遠方では静的電子相関により、励起配置の考慮が必要であることを示している。BS 法は一見、解離を描けているように見えるが、Full CI 法の曲線に比べ、不安定となっている。他方、スピン混入誤差を除いた AP 法 (APUHF) では BS 法に比べ安定なエネルギーを与え、2 Å 付近から遠方では Full CI 計算と一致する。これは AP 法で含まれる 2 電子励起配置が、 σ 結合の開裂をよく近似していることを意味する。実際に、Fig. 4 (B) に示したように、Full CI 法による 2 電子励起配置の重み (W_D) と、式 (24) で得られる、AP 法での 2 電子励起配置の重み ($y/2$) を比較すると大変よく一致していることがわかる。さて、すでにお気づきの通り、BS (UHF) 法が APUHF 法に比べて不安定になっている原因は、結合をつくらない 3 重項状態の混入による不安定化、つまりスピン混入誤差である。AP 法ではこの成分を取り除くことにより、Full CI 法の結果をよく再現するエネルギーが得られているのである。

最後に、Fig. 4 (A) の covalent な結合領域で RHF 法の

エネルギーが Full CI 法に比べ不安定である原因について述べる。RHF 法による単一の行列式での表現はあくまで近似であり、より正確な電子状態の表現にはやはり励起配置の考慮が必要となる。しかし、その原因は結合解離に伴う軌道の擬縮退（静的電子相関）とは異なり、結合の電子対の反発に由来する。これを動的電子相関という。実際、Fig. 4 (B) をみると、covalent な領域でも、Full CI 法の W_0 の値はゼロとならない。従って、この動的電子相関は BS 法では考慮することができず、CI 法や、電子対間の相互作用を考慮する coupled cluster (CC) 法、摂動法の一つである Møller-Plesset (MP) 法などで扱う必要がある。これらは post-HF 法と呼ばれ、高度な電子相関を取り入れる方法であるが、計算コストがかかるので、大きな錯体では計算が困難な場合が多い。動的電子相関に対するもう一方のアプローチは、密度汎関数 (density functional theory: DFT) 法の使用である。この DFT 法は動的電子相関の効果を汎関数に押し込めて近似するので、⁵⁵ 平均場近似レベルの計算コストで実行することができる (post-HF 法と DFT 法の詳細はこの Accounts の範囲を超えるので割愛する。成書を参照されたい^{56,57})。以上の点から、BS 法と DFT 法の組み合わせは、少ない計算コストで動的電子相関効果と静的電子相関効果の両方を近似できるので大変有効であり、現在、錯体の計算では広く使用されている。しかしながら、BS 法の枠組みを用いる以上は、スピン混入誤差からは逃れられず、AP 法の適用が有効となる。

Fig. 4 (A) Calculated potential energy curves of H₂ molecule by several methods. 6-31G** basis set was used. (B) Comparison between the weight of doubly excited state of the Full CI method and $y/2$ value calculated from PUHF method. 6-31G** basis set was used.

3. 実在錯体への展開

前節では水素分子の結合解離という非常にシンプルなモデルを用いて、BS 法がラジカル状態をどのように近似し、そして AP 法でスピン混入誤差をどのように除くか、さらには計算結果を電子状態の理解へとどのように繋げるかを解説してきた。本節では、それらをより具

体的な錯体へと展開し、具体的な錯体の電子状態解析を例示したい。具体的には、Fig. 5(A) に示した、パドルホイール型 Cr(II) 2 核アセテート錯体 [Cr₂(O₂CCH₃)₄(OH₂)₂] (1) に着目する。すでによく知られているように、この錯体は σ 、 $\pi_{\perp}$ 、 $\pi_{\parallel}$ 、 δ という Cr(II) 間の 4 重結合を有する (Fig. 5(B))。¹ しかしながら、強い静的電子間相互作用により、基底状態の記述においても反結合性軌道に電子が励起した状態 (励起配置) の考慮が必要となる (ここでは、 $\sigma - \sigma^*$ 、 $\pi_{\perp} - \pi_{\perp}^*$... という「結合性軌道 - 反結合性軌道」対間の励起を考える)。⁵⁸⁻⁶⁰ したがって、 σ 、 $\pi_{\perp}$ 、 $\pi_{\parallel}$ 、 δ それぞれの軌道に帰属される up-spin と down-spin が個々の Cr(II) 上にスピン分極した状態となる。また、このような多電子系は静的電子相関のみならず、動的電子相関をも考慮しなければならない。したがって、BS 法と DFT 法を組み合わせる用いることが有効となる。

Fig. 5 (A) Illustration of [Cr₂(O₂CCH₃)₄(OH₂)₂] (1). (B) Illustration of bonding and anti-bonding natural orbitals concerning Cr-Cr quadruple bond.

錯体 1 の X 線構造解析結果の座標を用い、BS-DFT 法により 1 重項状態の電子状態計算と自然軌道解析から、四つの結合性軌道 (σ 、 $\pi_{\perp}$ 、 $\pi_{\parallel}$ 、 δ) の軌道占有数を求めた結果を Table 1 にまとめた。本来、covalent な結合であれば、結合性軌道には二つの電子がいることから占有数は 2 となるはずであるが、結果は 2 よりも小さな値となっている。つまり、反結合性軌道に電子が励起した電子配置の混入があることを示している。式 (23) より 4 重結合の個々の軌道の up-spin と down-spin の重なりを求めてみると、 δ 軌道では重なりがゼロに近く、最も大きい σ 軌道でも 0.6 程度しかない。つまり、Cr(II) イオンの四つのスピンはほぼ Cr(II) 上に局在し、それが Cr(II) ダイマー間で反強磁性的に配列した状態になっていることがわかる。

Orbital	Occupation number (<i>n</i>)	Orbital overlap (<i>T</i>)
δ	1.148	0.148
π_{ave}^c	1.242	0.242
σ	1.625	0.625

a. in ref.60, b. B3LYP level of theory was used. As basis sets, MIDI+p and 6-31G* were used for Cr and other atoms. c. Averaged value of π_{L} and π_{H} .

Table 1 Occupation numbers and orbital overlaps between Cr(II) ions of complex 1 obtained from natural orbital analysis.^{a, b}

そこで、二つのイオン上の局在スピン間の磁気的な相互作用を見積もるために、HF 法といくつかの代表的な DFT 汎関数を用い、反強磁性的相互作用状態 (LS、スピン分極した 1 重項) と強磁性的相互作用状態 (HS、9 重項) のエネルギー値と $\langle \hat{S}^2 \rangle$ を計算し、山口式から *J* 値を求めた。実験的には -490 cm^{-1} という値が報告されており、強い反強磁性的相互作用が働いている。Table 2 に示したように全ての計算結果は負の値を示しており、定性的には実験結果と一致しているが、その大きさは計算手法に依存している。HF 法では -264 cm^{-1} と、*J* 値を過小評価していることがわかる。これは動的電子相関が考慮されていないためであり、スピン状態間のエネルギーギャップが正しく求められないことを示している。他方、多くの論文で目にする汎関数である B3LYP は -734 cm^{-1} と実験値 (-490 cm^{-1}) に比べて過大評価をしている。先に示したように、DFT 法では動的電子相関の効果を汎関数に押し込めているため、その汎関数が適切にそれを考慮しているかを吟味する必要がある。B3LYP 汎関数は色々な系においてその有効性が示されている優れた汎関数ではあるが、本錯体の磁気的相互作用の評価という点においては、適切ではないことを示唆している。対して、B3LYP 汎関数よりも大きな HF 交換項を含む BHandHLYP 汎関数による値は -520 cm^{-1} と、実験値をよく再現している。我々のグループでは、汎関数に含まれている HF 交換項の、磁性の計算における重要性を以前より指摘しており、この Table 2 の結果はそれをあらわに示している。^{53,54} 言い換えるならば、AP 法を用いることにより、磁性の計算における汎関数の評価も可能となる。

Method (Functional set)	<i>J</i> _{ab} values / cm^{-1}
BS-DFT (UB3LYP)	-734
BS-DFT (UBHandHLYP)	-520
UHF	-264
Expt. ^c	-490

a. As basis sets, MIDI+p and 6-31G* were used for Cr and other atoms, b. in refs. 58 and 60, c. in ref. 1.

Table 2 *J* values of complex 1 calculated by using several computational methods^{a, b}

最後に、錯体 1 の最適化構造におけるスピン混入誤差

を示す。この錯体において、簡単のために配位子の座標は固定したまま、Cr(II) イオンの位置のみを B3LYP 汎関数を用いて最適化した。その結果を Table 3 に示した。まず、静的電子相関を考慮しない R 法 (RB3LYP 計算) では $1.761 \text{ \AA}$ と Cr–Cr 距離を実験値 ($2.362 \text{ \AA}$) に比べ大幅に過小評価してしまう。これは、すでに見てきたように、静的電子相関効果を考慮しておらず、covalent な 4 重結合と計算しまうためである。他方、BS 法 (UB3LYP 計算) では、Cr–Cr 結合長が $2.407 \text{ \AA}$ と長くなり、実験値に近い値となるが、スピン混入誤差が含まれている。スピン混入誤差は、高いスピン多重度 (反結合性軌道に電子が入った状態) を含むため、Cr–Cr 結合長を長くすることが予想できる。実際、HS 状態 (9 重項) を仮定して最適化を行うと $2.542 \text{ \AA}$ と結合長は大幅に長くなる。AP 法 (APUB3LYP 計算) を用い、そのエラーを除去して最適化を行うと、 $2.311 \text{ \AA}$ と BS 法の値よりも短くなり、実験値にさらに近づく。このように、スピン混入誤差は波動関数自身に含まれているため、エネルギーのみならずその微分にも含まれることから、最適化構造にも影響を与えていることがわかる。ここでは割愛するが、2 階微分から得られる分子振動数にもその影響が顕著となる場合があるので、注意が必要である。BS 法で求められたエネルギー微分値におけるスピン混入誤差の、実用的な補正法は現在のところ AP 法しか存在しておらず、様々な形での展開が期待される。

Method	<i>R</i> _{Cr–Cr} / $\text{\AA}$	<i>R</i> _{Cr–O(bridge)} / $\text{\AA}$
R	1.761	2.030
BS	2.407	2.019
(HS)	(2.642)	(2.027)
AP	2.331	2.017
X-ray ^b	2.362	2.018

^a As basis sets, MIDI+p and 6-31G* were used for Cr and other atoms. ^b in ref.41.

Table 3 Optimized structural parameters of complex 1 by X-B3LYP (*X*=R, BS, HS and AP). The coordinates of ligands are fixed and positions of Cr(II) ions are only optimized.

4. 最近の展開

このように、実在する錯体においても AP 法は有効であることが示された。例えば、Fig. 6(A) に示したような、1 次元 7 核 Ni(II) 錯体 (2) の *J* 値も BS-DFT 法レベルで十分計算可能で、実際、実験値 (-3.8 cm^{-1})^{61,63} と計算値 (-6.4 cm^{-1})^{64,65} はよく一致する。さらに大きな錯体の電子状態計算や構造最適化に適用するための方法論として、AP 法と ONIOM 法とを組み合わせる試みも行われた。⁶⁶ ONIOM 法は、例えば生体活性中心モデルなどの非常に大きな系において、活性中心は DFT 法や

らに高度な post-HF 法などを適用する一方で、中心から離れた部分は半経験的手法などを適用することにより計算機コストを下げる近似手法である。⁶⁷⁻⁶⁹ 実際に Fig.6(B) に示したように、活性中心に錯体 **1** と同様の Cr(II)₂ ユニットの有する錯体 [Cr₂{O₂CPh(CHMe₂)₃}]₄ (**3**) を考え、中心部分に AP 法を、全体は R 法を適用した ONIOM (APUB3LYP:RB3LYP) 計算を行い、配位子の座標を固定し、中心 Cr(II) イオンの座標のみを最適化したところ、Cr-Cr 距離は 2.419 Å となり、全体に AP 法を適用した値 (2.417 Å) と同じ値が得られるにも関わらず、計算時間を大幅に減少させることができた。⁶⁶ また、従来は $\partial(\hat{S}^2)_{\text{BS}}/\partial R$ を数値微分で求めていたが、最近では解析的に求められるようになり、計算速度の高速化が進んでいる。^{66,70}

他方、式 (11) の山口式ならびに関連するすべての AP 法は式 (6) の 2 サイトのハイゼンベルグモデルから出発しており、2 核錯体など、二つのスピンサイトを有する系の議論のみが可能であったが、多スピンサイトに適用可能な、より一般的な式も導出された (拡張山口式)。⁷² これにより、様々な多核錯体の *J* 値を計算することも可能になった。例えば、Fig. 6(C) の環状 [Fe-Co] 4 核錯体 (**4**)⁷³⁻⁷⁷ の Fe-Co 間の磁気的相互作用も、AP 法により 11 cm⁻¹ と見積もることに成功している。⁷⁸

Fig. 6 (A) Illustration of one-dimensional Ni(II)₇ complex (**2**). (B) Illustration of [Cr₂{O₂CPh(CHMe₂)₃}]₄ (**3**). Atoms depicted as sticks are treated by the AP method. (C) Illustration of [Fe-Co] square complex (**4**).

6. まとめ

以上のように、本稿では多核錯体などの強相関電子系や開殻分子で用いられている BS 法の基礎と、スピン混入誤差、そして、我々のグループで一貫して開発されてきた AP 法の導出と具体的な適用例を述べてきた。第一原理計算に基づくミクロな視点からの多核錯体の電子状態解析や物性発現機構解明は、近年特にその重要性が高まっている。なかでも BS-DFT 法は極めて有効なアプローチであり、今後ますます有用なツールとして利用されてゆくことが予想される。また、磁性以外の物性への BS 法の適用も試みられており、例えば、Fig. 6(A) で示したようなジラジカル電子構造を有する一次元錯体の電

気伝導性のシミュレーションも BS-DFT 計算で得られた波動関数を用いることにより、可能となっている。^{65,79,80}

他方、本稿で見てきたように、スピン混入誤差は非常に致命的なエラーを与えうるものである。AP 法ではエネルギーからエネルギー微分までそのエラーを除いた値を求めることができ、実在錯体の平衡構造や分子振動などを BS 法レベルの計算機コストで精度良く計算することができる。さらに、化学反応、特にラジカル反応においては中間状態や遷移状態にジラジカル状態を含む場合があるが、それらの化学反応機構の計算においても AP 法の有効性が示されている。⁸¹⁻⁸³ また、そのような反応系に BS 法を適用した場合、スピン混入誤差により反応経路の解析をミスリードする場合があるので注意が必要である。

以上のように、AP 法を使用することにより、電子状態から、分子構造、そして諸物性、ひいては化学反応中間体や遷移状態まで同一レベルの計算手法で統一的に解析し議論することが可能となった。今後、AP 法がさらに深化・発展し、様々な錯体の分子構造・電子状態・物性発現の原理説明へと貢献することを期待したい。

謝辞

著者の一人 (K.Y.) は平成 29 年度錯体化学功績賞受賞の荣誉に浴した。その内容の一部を本稿に示したが、これらの研究成果は当研究グループで一貫して開発・展開されてきたものであり、これまでに研究グループの多くのメンバーが携わってきた。ここでは全員の名前を挙げるができないが、すべてのメンバーにお礼を申し上げたい。

文献

- 山口兆, 榊茂好, 増田秀樹 編著, 「錯体化学会選書 10 金属錯体の量子・計算化学」, 三共出版 (2014).
- F. A. Cotton, R. A. Walton, "Multiple Bonds between Metal Atoms", Clarendon Press, Oxford (1993).
- 山口兆, 「朝倉化学体系 1 物性量子化学」, 朝倉書店 (2016).
- P. E. M. Siegbahn, *Inorg. Chem.* **39**, 2923 (2000).
- S. Yamanaka, R. Takeda, K. Yamaguchi, *Polyhedron*, **22**, 2013 (2003).
- K. Yamaguchi, H. Isobe, S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, M. Shoji, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, *Int. J. Quant. Chem.* **113**, 525 (2013).
- K. Yamaguchi, M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, T. Kawakami, S. Yamada, M. Katouda, T. Nakajima, *Mol. Phys.* **116**, 717 (2018).
- M. Shoji, H. Isobe, Y. Shigeta, T. Nakajima, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **698**, 138 (2018).
- R.A. Torres, T. Lovell, L. Noodleman, D.A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1923 (2003).
- A. Day, F.E. Jenney J, M.W.W. Adams, E. Babini, Y. Takahashi,

- K. Fukuyama, K.O. Hodgson, B. Hedman, E.I. Solomon, *Science*, **318**, 1464 (2007).
- 11) M. Shoji, K. Koizumi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Lecture Series on Computer and Computational Sciences*, **7**, 499 (2006).
 - 12) Y. Kitagawa, M. Shoji, T. Saito, Y. Nakanishi, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **108**, 2881 (2008).
 - 13) A. Szabo, N.S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", Dover Publications, Inc., New York (1996).
 - 14) B.O. Roos, P.R. Taylor, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Phys.* **48**, 157 (1980).
 - 15) K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, S.J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Chem. Phys.* **94**, 5483 (1990).
 - 16) K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 374 (1992).
 - 17) J. Miralles, O. Castell, R. Cabollol, J.P. Malrieu, *Chem. Phys.* **172**, 33 (1993).
 - 18) C.J. Calzado, J. Cabrero, J.P. Malrieu, R. Caballol, *J. Chem. Phys.* **116**, 2728 (2002).
 - 19) B. Miehl, H. Stoll, A. Savin, *Mol. Phys.* **91**, 527 (1997).
 - 20) J. Grafenstein, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 569 (2000).
 - 21) R. Takeda, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **366**, 321 (2002).
 - 22) W.D. Laidig, R.J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **104**, 424 (1983).
 - 23) B. Jeziorski, J.J. Paldus, *Chem. Phys.* **88**, 5673 (1988).
 - 24) U.S. Mahapatra, B. Datta, D. Mukherjee, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1822 (1999).
 - 25) T. Yanai, G.K-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **124**, 19416 (2006).
 - 26) Y. Kurashige, T. Yanai, *J. Chem. Phys.* **130**, 234114 (2009).
 - 27) T. Yanai, Y. Kurashige, E. Neuscamman, G.K-L. Chan, *J. Chem. Phys.* **132**, 024105 (2010).
 - 28) P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, 1509 (1955).
 - 29) P. Lykos, G.W. Pratt, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 496 (1963).
 - 30) H. Fukutome, *Prog. Theoret. Phys.* **47**, 1156 (1972).
 - 31) K. Yamaguchi, S. Yamanaka, M. Nishino, Y. Takano, Y. Kitagawa, H. Nagao, Y. Yoshioka, *Theor. Chem. Acc.* **102**, 328 (1999).
 - 32) J.L. Sonnenberg, H.B. Schlegel, H.P. Hratchian, "Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry (EIC Books)", I.E. Solomon, R.A. Scott, R.B. King Eds., John Wiley & Sons Ltd., UK (2009).
 - 33) I. Mayer, "The Spin-Projected Extended Hartree-Fock Method", *Advances in Quantum Chemistry* vol. 12, P.-O. Löwdin Ed., Academic Press, Inc., New York (1980).
 - 34) P.-O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 966 (1964).
 - 35) Y. Takahara, K. Yamaguchi, T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 211 (1989).
 - 36) K. Yamaguchi, Y. Toyoda, T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.* **159**, 459 (1989).
 - 37) K. Yamaguchi, H. Fukui, T. Fueno, *Chem. Lett.* 625 (1986).
 - 38) Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, K.N. Houk, *Theor. Chim. Acta.* **73**, 337 (1988).
 - 39) Yamaguchi, M. Okumura, W. Mori, *Chem. Phys. Lett.* **210**, 201 (1993).
 - 40) S. Yamanaka, M. Okumura, M. Nakano, K. Yamaguchi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **310**, 205 (1994).
 - 41) Y. Kitagawa, T. Saito, M. Ito, M. Shoji, K. Koizumi, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **442**, 445 (2007).
 - 42) T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **483**, 168 (2009).
 - 43) Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, M. Shoji, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 3641 (2009).
 - 44) Y. Kitagawa, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **113**, 15041 (2009).
 - 45) R. Carbo, M. Klobukowski Ed., "Self-Consistent Field Theory and Applications", Elsevier, Amsterdam (1990).
 - 46) D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio, Eds. "Magnetic Molecular Materials", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).
 - 47) O. Kahn, Ed. "Magnetism: A Supermolecular Function" NATO ASI Series C, Vol 484, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
 - 48) E. Coronado, P. Dekhais, D. Gatteschi, J. S. Miller, Eds. *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, NATO ASI Series E, Vol. 321, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
 - 49) K. Yamaguchi, T. Kawakami, Y. Takano, Y. Kitagawa, Y. Yamashita, H. Fujita, *Int. J. Quant. Chem.* **90**, 370 (2002).
 - 50) K. Yamaguchi, S. Yamanaka and Y. Kitagawa, "The nature of effective exchange interactions", F. Palacio *et al.* Eds., *Carbon Magnet*, Elsevier (2006).
 - 51) K. Yamaguchi, Y. Kitagawa, S. Yamanaka, D. Yamaki, T. Kawakami, M. Okumura, H. Nagao and S. K. Kruchinin, "First Principle Calculations of Effective Exchange Integrals for Copper Oxides and Isoelectronic Species", K. Scharnburg, S. Kruchinin Eds., *Electron Correlation in New Materials and Nanosystems*, NATO Science Series, Springer, (2006).
 - 52) A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, A. Cornia, M.A. Novak, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, *J. Magn. Magn. Mat.* **200**, 182 (1999).
 - 53) Y. Kitagawa, T. Soda, Y. Shigeta, S. Yamanaka, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **84**, 592 (2001).
 - 54) Y. Kitagawa, T. Kawakami, K. Yamaguchi, *Mol. Phys.* **100**, 1829 (2002).
 - 55) D. Cremer, *Mol. Phys.* **99**, 1899 (2001).
 - 56) 永瀬茂, 平尾公彦, 「岩波講座 現代化学への入門 17 分子理論の展開」, 岩波書店, 2002.
 - 57) 常田貴夫, 「密度汎関数法の基礎」, 講談社サイエンティフィック, 2012.
 - 58) Y. Kitagawa, T. Kawakami, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Polyhedron*, **20**, 1189 (2001).
 - 59) Y. Kitagawa, N. Yasuda, H. Hatake, T. Saito, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **113**, 290 (2013).
 - 60) N. Yasuda, Y. Kitagawa, H. Hatake, T. Saito, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, "Approximate Spin Projection for Geometry Optimization of Biradical Systems: Case Studies of Through-Space and Through-Bond Systems", K. Nishikawa, J. Maruani, E. Brändas, G. Delgado-Barrio, P. Piecuch Eds., *Quantum Systems in Chemistry and Physics. Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, vol 26. Springer, Dordrecht, 2012.
 - 61) C-C. Wang, W-C. Lo, C-C. Chou, G-H. Lee, J-M. Chen, S-M. Peng, *Inorg. Chem.* **37**, 4059 (1998).
 - 62) S-Y. Lai, T-W. Lin, Y-H. Chen, C-C. Wang, G-H. Lee, M-h. Yang, M-k. Leung, S-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 250 (1999).
 - 63) S-M Peng, C-C Wang, Y-L Jang, Y-H Chen, F-Y Li, C-Y Mou,

- M-K Leung, *J. Magn. Magn. Mat.* **209**, 80 (2000).
- 64) Y. Kitagawa, M. Shoji, K. Koizumi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Polyhedron*, **24**, 2751 (2005).
- 65) Y. Kitagawa, T. Matsui, Y. Nakanishi, Y. Shigeta, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Dalton Trans.* **42**, 16200 (2013).
- 66) Y. Kitagawa, N. Yasuda, H. Hatake, T. Saito, Y. Kataoka, T. Matsui, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura and K. Yamaguchi, *Int. J. Quant. Chem.* **113**, 290 (2013).
- 67) F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **16**, 1170 (1995).
- 68) M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **100**, 19357 (1996).
- 69) L.W. Chung, W.M.C. Sameera, R. Ramozzi, A.J. Page, M. Hatanaka, G.P. Petrova, T.V. Harris, X. Li, Z. Ke, F. Liu, H-B. Li, L. Ding, K. Morokuma, *Chem. Rev.* **115**, 5678 (2015).
- 70) H. P. Hratchian, *J. Chem. Phys.* **138**, 101101 (2013).
- 71) T. Saito, W. Thiel, *J. Phys. Chem. C* **116** 10864 (2012).
- 72) M Shoji, K Koizumi, Y Kitagawa, T Kawakami, S Yamanaka, M Okumura, K Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 343 (2006).
- 73) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio, *Chem. Lett.* **39**, 978 (2010).
- 74) M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3592 (2011).
- 75) Y. Sekine, M. Nihei, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *Chem. Commun.* **50**, 4050 (2014).
- 76) Y. Sekine, M. Nihei, R. Kumai, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *Inorg. Chem. Front.* **1**, 540 (2014).
- 77) Y. Sekine, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Lett.* **43**, 1029 (2014).
- 78) Y. Kitagawa, M. Asaoka, K. Miyagi, T. Matsui, M. Nihei, H. Oshio, M. Okumura, M. Nakano, *Inorg. Chem. Front.* **2**, 771 (2015).
- 79) Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, Y. Kataoka, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **84**, 366 (2011).
- 80) Y. Kitagawa, M. Asaoka, Y. Natori, K. Miyagi, R. Teramoto, T. Matsui, Y. Shigeta, M. Okumura, M. Nakano, *Polyhedron*, **136**, 125 (2017).
- 81) T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **114**, 12116 (2010).
- 82) T. Saito, Y. Kitagawa, Y. Takano, *J. Phys. Chem. A* **120**, 8750 (2016).
- 83) T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, Y. Takano, *Polyhedron*, **136**, 52 (2017).

Profile

北河 康隆

大阪大学大学院基礎工学研究科准教授 博士（理学）

[経歴] 1998年大阪大学理学部化学科卒業、2003年大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了、同年大阪大学理学研究科助手、2007年大阪大学理学研究科助教、2014年より現職。

[専門] 量子化学、理論錯体化学

齋藤 徹

広島市立大学大学院情報科学研究科助教 博士（理学）

[経歴] 2007年大阪大学理学部化学科卒業、2012年大阪大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了、同年日本学術振興会海外特別研究員 (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung)、2014年大阪大学未来戦略機構第三部門特任助教、2016年より現職。

[専門] 量子化学、理論化学

山口 兆

大阪大学名誉教授 工学博士

[経歴] 1966年京都大学工学部合成化学科卒業、1971年大阪大学基礎工学研究科化学系博士課程単位取得退学、同年大阪大学基礎工学部助手、1990年北海道大学理学部教授、1992年大阪大学理学部教授、1996年大阪大学大学院理学研究科教授、2007年大阪大学名誉教授

[専門] 量子化学