

## 射影 Hartree-Fock 法の構造最適化とその応用

○上島 基之<sup>1</sup>, 北浦 和夫<sup>2</sup>, 天能 精一郎<sup>1</sup><sup>1</sup>神大科技イノベ, <sup>2</sup>京大福井謙一記念セ

uejima.motoyuki@tiger.kobe-u.ac.jp

多核遷移金属錯体のスピン状態を理論計算によって明らかにすることは、人工光合成や光触媒などの材料設計開発に大きく寄与する。しかし、*d* 電子の電子相関に起因して複雑な電子状態をとるため、多核遷移金属錯体の物性を精密に計算する手法は限定されている。Scuseria らによって近年開発された射影 Hartree-Fock (PHF)法[1]はスピン対称性や空間対称性を完全に復元する厳密な手法であり、さらに静的電子相関も取り込まれる。例えばスピン射影を行う PHF として Spin-projected UHF (SUHF)法は CASSCF 法とほぼ同等の結果を与える。したがって強相関系において有用な計算手法であると考えられる。PHF 法は UHF 波動関数からの射影である Projection after variation (PAV)と射影された状態から変分である Variation after projection (VAP)がある。VAP は参照状態の軌道最適化を行うので PAV よりエネルギー的により安定な解が得られるが、SCF の収束や計算コストの面では PAV のほうが有利である。HF 不安定性が見られる系においては PAV と VAP の間で質的に同等の電子状態が得られるため、大きな系で強相関系を計算する場合、PAV は VAP の代替となりうる。PHF で構造最適化を行うため、本研究では SUHF 法における VAP のエネルギー勾配[2]を拡張し、PAV のエネルギー勾配法、点群(PG)及びスピンに関する射影法 PGSUHF 法における VAP ならびに PAV のエネルギー勾配法を開発した。SUHF 法の構造最適化を静的相関が重要である系に適用し、既存手法との比較を行った。さらに光合成複合体(PS II)の活性中心(OEC)であるマンガングラスタに適用した。

マンガングラスタは強相関電子系であり、多体相互作用が重要である。柳井らは 35 軌道から構成される  $10^{18}$  の自由度を有する活性空間に対して密度行列繰り込み群法 (DMRG-CASSCF) を用いることで、マンガングラスタの静的電子相関を取り込んだ電子状態計算に初めて成功した。[3] 他方でスピン非制限型の非対称(BS: broken-symmetry)解を参照すれば近似的に静的電子相関が取り込まれるので、密度汎関数理論(DFT)に基づいた OEC の電子状態計算もなされている。しかし、BS-DFT 法は高次スピン多重項の混入による影響が大きいので、電子状態や構造に関する精緻で定量的な議論を行うためにはスピン混入を除去することが不可欠である。

本研究では高解像度 X 線結晶回折構造[4]を基に隣接アミノ残基を含む OEC モデル系 (図 1b) を構築し SUHF/6-31G\*

レベルで酸化状態  $S_2$  における各スピン状態で構造最適化を行った。さらに超微細構造定数を計算し、実験で得られた ENDOR スペクトルとの比較を行った。得られた超微細構造定数は実験値との良好な一致が見られた。低スピン状態

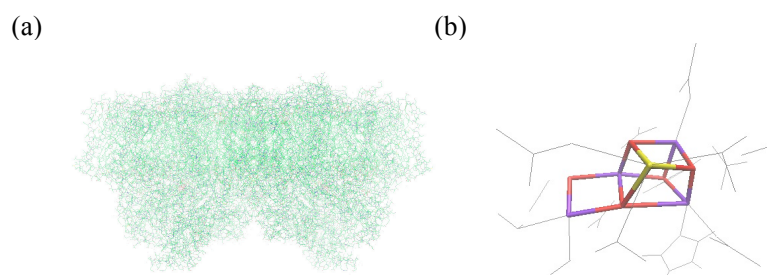


図 1: (a) 光システム II (PS II) の高解像度 X 線結晶回折構造; (b) OEC モデル系。

に対して BS 法ではスピン混入が大きくスピン射影が重要であることが示された。

[1] C. A. Jimenez-Hoyos, T. M. Henderson, T. Tsuchimochi, and G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem.* **136**, 164109 (2012).

[2] R. Schutski, C. A. Jimenez-Hoyos, and G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem.* **140**, 204101 (2014).

[3] Y. Kurashige, G.K.-L. Chan, and T. Yanai, *Nature Chemistry* **5**, 660–666 (2013).

[4] Y. Umena, K. Kawakami, J-R. Sgen, and N. Kamiya, *Nature* **473**, 55–61 (2011).