

## 相対論的 GMC-QDPT によるハロゲン化白金錯体の $d-d$ 励起スペクトルの理論的研究

(九大院理) ○戎崎 遼, 渡邊 祥弘, 中野 晴之

### 【序論】

遷移金属錯体は可視領域に強い  $d-d$  吸収ピークを持つ。このため、レーザー発振素子などの発光素子用材料として広く利用されており、更なる発展のために励起状態の詳細な情報、特に量子化学計算による理論的な解明が求められている。

このような重原子化合物を量子化学計算で高精度に取り扱うためには、電子相関効果だけでなく相対論効果が特に重要となる。しかし、相対論的な量子化学計算では波動関数が複素数値関数となり、またスピン対称性が適用できないなど、非相対論に比べてその取扱いは通常非常に複雑になる。このため、これまで高精度かつ高効率な理論はほとんど存在しなかった。

近年、当研究室では多参照摂動論のひとつである GMC-QDPT<sup>[1]</sup>と、これを 4 成分相対論計算に拡張した相対論的 GMC-QDPT<sup>[2]</sup>を開発した。これはあらゆる多配置関数を参照空間にとる事が可能な多状態摂動論であり、低い計算コストで高精度に電子相関効果を取り込む事が可能である。しかし、この相対論的 GMC-QDPT を用いてもなお、対象となる分子の電子数の多さなどのために依然として計算コストは高く、適用範囲は小分子に限定されていた。このような背景からこれまで相対論的 GMC-QDPT をより効率的に実行可能とするために、有効ハミルトニアン<sup>3</sup>の新しい計算手法である matrix element method<sup>[3]</sup>や、Kramers の対称性を適用した手法を開発してきた。

本研究では更に、計算を実行する上で重要となる並列計算のための新しいアルゴリズムを開発した。また、このアルゴリズムを用いて、これまでは計算が容易でなかったハロゲン化白金錯体  $[PtX_n]^{2+}$  ( $X$  はハロゲン) の  $d-d$  励起状態について相対論的 GMC-QDPT による計算を行った。

### 【方法】

相対論的 GMC-QDPT は多状態の摂動論であり、2 次においては次式に示す有効ハミルトニアン行列を対角化することによって電子相関エネルギーを得る。

$$(H_{\text{eff}})_{\mu\nu} = E_{\mu}^{\text{GCS}} \delta_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{I \in \text{GCS}} \frac{\langle \mu | H_{\text{DC}}^+ | I \rangle \langle I | H_{\text{DC}}^+ | \nu \rangle}{E_{\nu}^0 - E_I^0} + (\mu \leftrightarrow \nu)^* \right\}$$

この 2 次の摂動項は、それぞれの行列要素  $\langle \mu | H_{\text{DC}}^+ | I \rangle$  の単純な積の和として表現できるため、中間状態  $I$  に対して独立に計算可能である。そのため、和をいくつかの計算機で適切に分割することによって、比較的容易に並列計算を実装することができる。

効率的な並列アルゴリズムを開発するためには、各計算機間での計算量が等しくなるように、ロードバランスを保った分割を行う事が必要となる。上式の行列要素は

$$\langle \mu | H_{\text{DC}} E^e | B^{N-1} \rangle = \sum_p \sum_A f_{pe}^{\text{core}} C_A^{\mu*} \langle A | E^p | B^{N-1} \rangle + \frac{1}{2} \sum_p \sum_{rSA} (pe||rs) C_A^{\mu*} \langle A | E_s^{pr} | B^{N-1} \rangle$$

のように、core Fock 行列  $f_{pe}^{\text{core}}$  または 2 電子積分  $(pe||rs)$  と、展開係数  $C_A^{\mu}$  の積の和として書け、これらは非占有スピノールのラベル  $e, f$  を 1 つ含むもの (1-external 項) と 2 つ含むもの

(2-external 項)に分類できる. そこで, 今回のアルゴリズムでは各計算機間で  $e$  を等価に分割した.

Fig.1 に 2-external 項におけるモデルを示す. 灰色で示した部分が計算を必要とする  $e, f$  対の領域である. またこのアルゴリズムでは, 計算量のみでなく, メモリ上に保持しなければならない 2 電子積分の総数をも各計算機で分散させる事が可能であるため, これまでよりもより高速に計算が可能であるだけでなく, より大きな分子に対しても計算が適用可能となる.

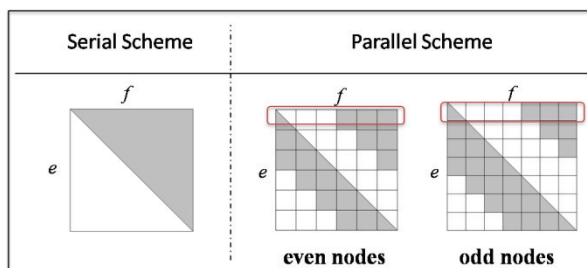


Fig.1 並列化アルゴリズムのモデル図

### 【結果と考察】

開発した並列アルゴリズムを用いて,  $[\text{PtX}_n]^2$  錯体の  $d-d$  励起エネルギーの計算を行った. その一例として,  $[\text{PtCl}_6]^2-$  の結果を示す. 基底関数として Matsuoka らによって開発された相対論用のガウス型関数 KTM<sup>[4]</sup> に対して, Cl へ分極関数を加えたものを用いた. また, active 軌道は Pt の  $5d$  スピノールからの寄与が大きい 24 スピノールを, 参照空間には, DHF 配置および 64 個の 1 電子励起配置を親配置として構成した MRS 空間(さらに展開係数が  $|C_i| > 10^{-4}$  のものを選択)を用いた.

Table1 に計算によって得られた励起エネルギーを示す. Yoo ら<sup>[5]</sup> と Jørgensen<sup>[6]</sup> による実験値に対して, 最大でも 0.07eV 以内の誤差とよく一致した結果が得られた. また, Fig.2 に今回開発した並列アルゴリズムによる並列化効率を示す. 使用した計算機のノード数にほぼ比例する効率性が得られており, 16 台の計算機で 14.1 倍の計算速度が得られた. これらの計算はすべて, PenD(930) 3.0GHz の CPU を用いた.

この他の  $[\text{PtX}_n]^2$  錯体の計算結果と, 開発した並列アルゴリズムの詳細については当日報告する.

Table1  $[\text{PtCl}_6]^2-$  の  $d-d$  励起エネルギー[eV]

State	GCS-CI	GMC-QDPT	Ref. [%]	Exp. <sup>[5,6]</sup>
1E <sub>g</sub>	3.49	2.24	64.7	
1T <sub>2g</sub>	3.57	2.30	64.7	2.23
1T <sub>1g</sub>	3.62	2.36	65.0	
2A <sub>1g</sub>	4.16	2.68	65.0	2.72
2T <sub>1g</sub>	4.17	2.77	65.2	
2E <sub>g</sub>	4.42	2.93	64.5	
2T <sub>2g</sub>	4.56	3.03	64.3	
3T <sub>1g</sub>	4.53	3.05	64.6	
1A <sub>2g</sub>	4.66	3.12	64.2	
3T <sub>2g</sub>	5.05	3.48	64.5	3.51

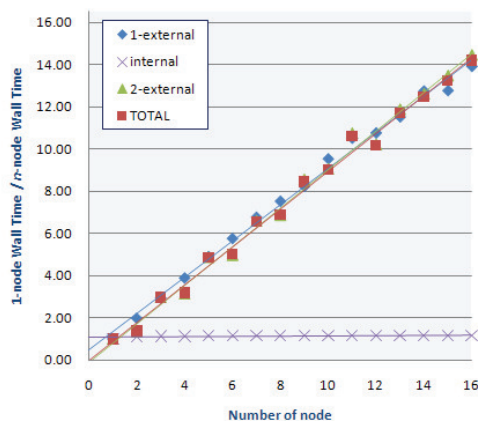


Fig.2  $[\text{PtCl}_6]^2-$  における並列化効率

[1] (a) H. Nakano, R. Uchiyama, and K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, **2002**, *23*, 1166

(b) H. Nakano, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 7983

[2] M. Miyajima, Y. Watanabe, and H. Nakano, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 044101

[3] R. Ebisuzaki, Y. Watanabe, and H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *442*, 164

[4] Koga, Tatewaki and Matsuoka. *J. Chem. Phys.* **115** 3561-3565 (2001), *J. Chem. Phys.* **117** 7813-7814 (2002)

[5] R. K. Yoo, and T. A. Keiderling, *J. Phys. Chem.* **94** 8048 (1990)

[6] C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **10** 518- (1956)