

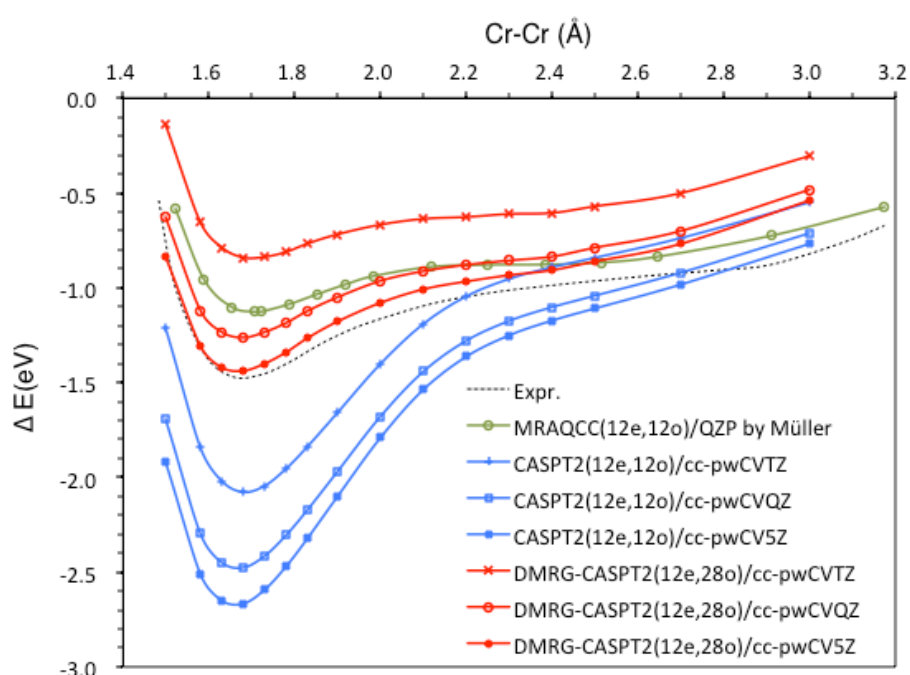
[序] 遷移金属化合物の電子状態は、金属 3d 軌道のエネルギー準位が接近することから多数の電子配置が競合する複雑な電子状態となる。このように大きな静的電子相関を持つ系に対しては、単参照理論（密度汎関数法や Hartree-Fock 法を零次近似とする電子相関理論）により計算結果の正確性・信頼性を担保する事は難しい。現在、これら系に対する高精度計算においては active 軌道内の完全電子配置により波動関数を構成する CASSCF 法が一般的に用いられているが、CASSCF 波動関数は active 軌道の数に対して複雑さが指数関数的に増大するため、精度を確保するのに必要な active 空間を設定することが難しいという問題にしばしば直面する。我々は、この波動関数の指数関数的複雑さの問題を解決し、単核から多核錯体にわたり高精度な電子相関理論を確立せんと、新たな波動関数モデルとして以下の行列積状態 (MPS) 波動関数に基づく波動関数理論を開発してきた<sup>1-3</sup>

$$|\Psi^{\text{MPS}}\rangle = A_{i_1}^{n_1} A_{i_1 i_2}^{n_2} \cdots A_{i_{k-2} i_{k-1}}^{n_{k-1}} A_{i_{k-1}}^{n_k} |\psi^{n_1} \psi^{n_2} \cdots \psi^{n_k}\rangle$$

MPS 波動関数は密度行列繰り込み群 (DMRG) 法において用いられる試行関数であり、系の電子状態に内在する low entanglement 性を上手く利用することで、少数の繰り込み多体基底で大きなサイズの active 空間における静的電子相関を効率よく取り込む事が可能となる。上記の静的電子相関の問題に加え、遷移金属の電子状態においては狭い空間に多数の電子が詰め込まれる事による動的電子相関も重要である。そのため本研究では MPS 波動関数を参照関数とした多参照 2 次摂動法を開発した。摂動の一次波動関数に内部縮役基底を用いている点や零次ハミルトニアンに一般化 1 電子 Fock 演算子を用いる点など CASPT2 法との共通点から本方法を DMRG-CASPT2 法と呼ぶ。従来の CASPT2 法のボトルネックの一つは参照関数から高次縮役密度行列(RDM)を算出する部分であるが、DMRG-CASPT2 法では MPS 波動関数のコンパクトな表現を利用することで高次 RDM を効率的に計算することが可能である。以上の開発により多核金属錯体など複数の金属中心を含む遷移金属化合物の高精度計算が可能になると考えられる。

[遷移金属における二重殻効果] 遷移金属錯体の CASPT2 計算においては、active 空間に中心金属由来の軌道として 4s3d 軌道を入れただけでは十分な精度が得られず、4p4d 軌道を追加する事で大幅に結果が改善することが多々ある。これは 3d 軌道の「二重殻効果」と呼ばれ、Andersson と Roos によるニッケル原子の励起エネルギー計算

以来広く知られるようになった。Active 軌道に  $3d4d(+4s4p)$  軌道を入れるとすると金属単核だけで 10~14 軌道となるため、二核以上の分子に対して二重殻効果を考慮した CASPT2 計算が行われた事は無い。本発表では  $\text{Cr}_2$  の解離ポテンシャル曲線を例に、DMRG-CASPT2 法により二重殻効果を考慮した大きな active 空間を用いることで CASPT2 法の計算結果がどのように改善されるかを示す。 $\text{Cr}_2$  の解離ポテンシャル曲線は CASPT2 法を用いた Roos らの研究 (1992 年) 以来、最も困難な問題の一つとなっており、MRCI や MRAQCC などより高レベルな電子相関理論を用いた大規模な計算がなされているが、今回 DMRG-CASPT2 法により零次波動関数を改善する事で、現時点で最も高い精度の結果を得る事ができた。



三核以上の多核金属錯体に対しては active 軌道に  $3d$  軌道を入れることすら難しく、多参照理論を用いた高精度計算はほぼ未開拓の状況にある。これらの問題に対する最近の研究についても発表する予定である。

<sup>1</sup> Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, **130** (2009) 234114.

<sup>2</sup> W. Mizukami, Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, **133** (2010) 091101.

<sup>3</sup> Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, *submitted*.