

# 1E14

密度行列繰り込み群を基礎とする多配置電子状態理論の開発と応用

(分子科学研究所) 倉重佑輝, 柳井毅

## A multiconfigurational wavefunction theory based on density matrix renormalization group

(Inst. Mol. Sci.) Yuki Kurashige, Takeshi Yanai

序: 密度行列繰り込み群 (DMRG) 法を基礎とする多配置電子状態理論の開発と応用を行った。多配置理論とは、複数の電子配置の重ね合わせにより記述された波動関数を扱う理論であり、単一の電子配置では記述することの難しい静的電子相関の強い電子状態、すなわち電子同士が強く相関し Hartree-Fock 法や密度汎関数法などの一電子理論では正確性・信頼性を担保する事が困難な、複雑な電子状態を扱うための理論である。特に金属錯体やπ共役系分子のように価電子帯の軌道エネルギーが近接する分子系ではしばしば静的電子相関が重要となることから、これらの分子系に対する高精度計算法として多配置理論は広く用いられている。しかし、従来の多配置理論は活性軌道空間内の直接対角化を必要とするため中心金属イオンの数 (π共役系の場合はπ軌道の数) に対し計算量が指数関数的に増大し、適用範囲が非常に限られていた。我々は此の指数関数的増大の問題を、DMRG 法を用いて広大な活性軌道空間を下式のようなコンパクトな行列積表現 (MPS 波動関数) への情報圧縮を行うことにより解決し、より大規模な多配置電子状態系への高精度な計算を実現してきた。今回は DMRG 法を基礎とする多配置電子状態理論の最近の進展や其れを用いた応用研究について発表する。

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

光合成系 II 酸素発生中心への応用: 光合成系 II 酸素発生中心における水分解反応は Kok サイクル(Fig.1)と呼ばれる光照射に合わせた反応サイクル「S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub>→S<sub>2</sub>→S<sub>3</sub>→S<sub>4</sub>(→S<sub>0</sub>)」に沿って起こるとされており、反応中心の Mn<sub>4</sub>Ca クラスタは各ステップで Mn 酸化数を変化させ、最終的に水を分解するのに必要な電位を蓄えると予測される。ゆえに各ステップにおける Mn イオンの酸化状態の同定は反応機構を推測する上で重要な要素であり、XANES, XES や EPR, ENDOR などの分光実験と他の実験事実との相補的解析により様々な考察がなされてきたが、複数の同種金属が存在する事によりスペクトルが複雑になりその同定には曖昧さが残る。よって多配置理論を用いた量子化学計算により任意の構造における Mn イオンの個々の酸化状態の決定を行う。また、2011 年に光合成系 II の X 線結晶解析が 1.9 Å の高分解能で達成されたことにより、酸素発生中心における水分解反応機構の解明は急速な進展を見せている。しかし、X 線回折により得られた構造 (XRD 構造) は EXAFS から予測された構造とは結合長など大きく異なる部分があり、密度汎関数理論から予測された構造 (QM/MM 構造) が後者を支持した事や、以前から Mn<sub>4</sub>Ca クラスタの X 線回折測定では X 線照射ダメージにより Mn が 2 価へと還元され構造歪みを伴う可能性が指摘されていたことから、

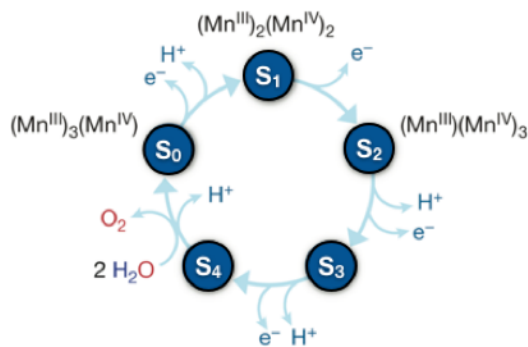


Fig.1 水分解反応サイクル(Kok cycle)

その構造の妥当性は未だ議論となっている. 以上の背景から, 本研究ではマンガンの 3d 軌道と架橋酸素の 2p 軌道の計 35 軌道からなる活性軌道空間内の多配置効果を考慮した DMRG-CASSCF 法により Mn<sub>4</sub>Ca クラスターの高精度な波動関数を計算し個々の Mn の酸化状態の解析を行った. また分光実験により同定され, 現時点で正しいとされる S<sub>1</sub> 中間状態の酸化状態 (Mn<sup>2III</sup> Mn<sup>3IV</sup> Mn<sup>4IV</sup> Mn<sup>5III</sup>) を再現するか否かを指標とした構造の妥当性の検討を行った. 解析の結果, QM/MM 構造における基底状態は妥当な酸化状態 (Mn<sup>2III</sup> Mn<sup>3IV</sup> Mn<sup>4IV</sup> Mn<sup>5III</sup>) を再現したのに対し, XRD 構造においては O<sub>9,10</sub> から Mn<sub>4,5</sub> への電荷移動状態 (Mn<sup>2III</sup> Mn<sup>3IV</sup> Mn<sup>4III</sup> Mn<sup>5II</sup>) が基底状態となった. 励起状態計算をあわせて行った結果, この電荷移動状態は QM/MM 構造において基底状態より約 30kcal/mol 高いエネルギーを持つ励起状態として存在することが確認され, 参照となる (Mn<sup>2III</sup> Mn<sup>3IV</sup> Mn<sup>4IV</sup> Mn<sup>5III</sup>) とは明らかに異なる電子状態である事が示された.

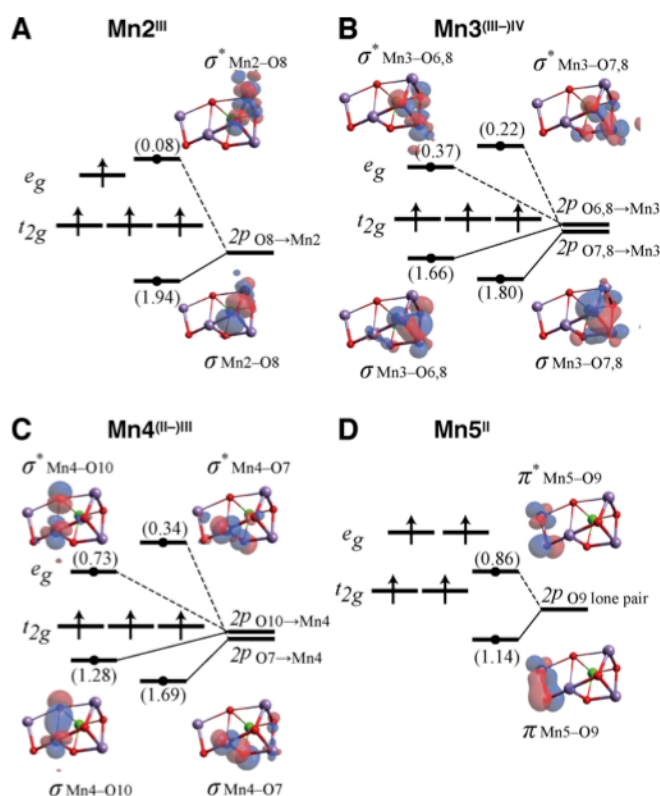
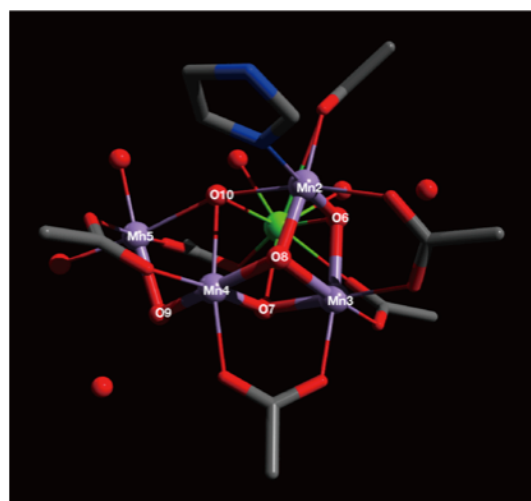


Fig2. 各 Mn の分子軌道ダイアグラム(XRD 構造). 3d 軌道の分裂に寄与する架橋酸素 2p 軌道を共に示した. 電子占有数は矢印または括弧内に示した

DMRG-CASPT2 法の局在化基底への拡張: DMRG-CASSCF 法で考慮した静的電子相関に加え, 定量的な結果を得るには更に電子衝突に由来する動的電子相関を考慮する必要がある. ゆえに我々は MPS 波動関数を参照関数とした多参照二次摂動法 (DMRG-CASPT2 法) の開発を行い, 量子化学計算の最も困難な問題の一つである Cr<sub>2</sub> の解離曲線に対し適用し現時点で最も高い精度の結果を得た (昨年分子科学討論会にて報告). しかし, その定式化においては Fock 行列の対角性, つまり正準軌道を MPS 波動関数の一電子関数として用いることを前提としており, 例えば局在化軌道を用いた MPS 波動関数へはそのままの形式で適用することは出来ない (詳細は論文参照). 空間的な広がりを持つ多核金属錯体や  $\pi$  共役系分子の DMRG 計算を効率的に行うために局在化軌道の使用は必要不可欠であり, 今回我々はキュムラント展開を利用した DMRG-CASPT2 法の局在化基底への拡張を行った.

Y. Kurashige and T. Yanai, J. Chem. Phys, **130** (2009) 234114.

Y. Kurashige and T. Yanai, J. Chem. Phys, **135** (2011) 094104.