

3P037

Mn-O₂-Mn構造での磁氣的相互作用に関するDMRG-CASCI法
およびQMC-CASCI法による解析

¹阪大院理, ²理研AICS, ³広島市大院, ⁴筑大院

○川上 貴資^{1,2}, 佐野 慎亮¹, 齋藤 徹³, 庄司 光男⁴, 山田 悟²,
鷹野 優³, 山中 秀介¹, 奥村 光隆¹, 中嶋 隆人², 山口 兆^{1,2}

**Ab initio computations of magnetic interaction in Mn-O₂-Mn systems
by DMRG-CASCI and QMC-CASCI methods**

○ Takashi Kawakami^{1,2}, Shinsuke Sano¹, Toru Saito³, Mitsuo Shoji⁴, Satoru Yamada²,
Yu Takano³, Shusuke Yamanaka¹, Mitsutaka Okumura¹, Takahito Nakajima²,
Kizashi Yamaguchi^{1,2}

¹Graduate School of Science, Osaka Univ.

²RIKEN AICS

³Graduate School of Information Science Hiroshima City Univ.

⁴Center of Computational Science, Univ. Tsukuba Univ.

【Abstract】 The DMRG method, which was first introduced by Prof. Steven R. White, had been developed in spin lattice system. Recently, Prof. Garnet K. Chan group and Prof. Markus Reiher group applied it to molecular orbital theory. Especially, the code 'Block' by Dr. Sandeep Sharma is open source code and very useful for our investigation. In addition, the stochastic QMC procedure for Full CI, CASCI methods had been developed by some groups. Dr. Giovanni Li Manni in Prof. Ali Alavi group showed the advantage of this method by using the code 'NECI'. In our studies, DMRG-CASCI and QMC-CASCI methods are applied to study electronic correlation in Mn-O₂-Mn system. Because selection of initial reference orbital is very important for both methods, we try to develop its treatment for our purpose.

【序】 2個のMn原子を2個のμ-Oで架橋した構造(Mn-O₂-Mn)は、光合成水分解CaMn₄O₅クラスターなど、様々な錯体の基本となる重要な構造である。2個のスピン源の間の磁氣的相互作用は、錯体の活性を考察する上で非常に重要な指標である。このようなスピン物性を理論計算で取り扱うためには、従来のHybrid-DFT手法が有用であったが、より厳密には、高度な電子相関手法の実行が必要である。特に、多中心のスピン源を有する錯体では、静的電子相関の議論も必要であり、CASCI法の実行が切望される。しかし、従来のCASCI法などは、活性空間に含める軌道の数に厳しい制限があり、多核錯体となるだけですぐに計算が不能となっていた。しかし近年、大きな活性空間のCASCI計算でも、DMRG法とQMC法の発展により、計算可能となった。

DMRG法は、Steven R. Whiteにより提唱され、まず物性物理の分野でスピン格子の

物性解明に適用して、厳密対角化やMonteCarlo法と共に多大な寄与をしてきた。近年になり、Garnet K. ChanやMarkus Reiherらにより独立に分子軌道法にも展開され、ChanグループのT. Yanai, Y. Kurashige, Sandeep Sharma, N. Nakataniらの精力的な研究により実装されるに至り、興味深い結果が多く報告されている。特にSandeep Sharmaらが公開しているプログラムコード「Block」は、その有用性を評価するために非常に有効であり、CASCI法にこれを活用した。

一方、QMC法は、Ali. Alaviらにより、Full CIやRASCI法でのCIの取扱いでの有用性が研究されている。Giovanni Li Manniらが公開している「NECI」は、その有用性を評価するために非常に有効であり、DMRG法と同様にCASCI法にこれを活用した。

これらの手法は、多核金属錯体の高精度計算の実行可能性を大きく引き上げることが期待されるが、初期軌道の構築や精度維持の問題などを多く含んでいる。

【計算】 理論計算を行った系は、図1に示した $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{NHCHCO}_2)_4$ 錯体である。Mnの価数は+IVであるため d^3 電子を有する。2つのO原子はその間を架橋しており、Super Exchange機構で磁氣的相互作用に関与すると期待される。配位子は実効的に扱いやすい小さいサイズとした。この系での実験値は -87 cm^{-1} の反強磁性的である。

従来のBS(Broken-Symmetry)解でのHF及びpost-HF計算では、UHF(362), UMP2(-448), UMP4(-588), UCCSD(T)(-293)であり、実験値の再現にはほど遠い。また、電子相関の取り込みの方に大きく影響を受ける。これは、Mn-Mn間の直接的な相互作用による強磁性的な効果と、 μ -Oを介した間接的な相互作用による反強磁性的な効果が、拮抗しているためである。一方、DFT法では、UBLYP(-285)であり、Hybrid DFT法であるUB3LYP(-124)に至ってやっと実験値に近づく。

次に、DMRGやQMCを活用したCASCI計算の結果を示す。このCAS法は、これまでのBS解とは大きく異なりSA(Symmetry-Adapted)解的な取扱いとなる。活性空間を適切に構築し、その中でのFull CIを実行する。この過程で、適切な情報の縮約パラメータ(DMRG : M, QMC : number of walkers)を選択することが重要である。例えば、活性空間に、UB3LYP法での自然軌道から特に重要な軌道を選択した、DMRG UNO-CASCIでの結果は、活性空間(6, 6), (14, 14), (18, 18)に関して、それぞれ440, -84, -84となった(M=500)。つまり、活性空間を広げることで強磁性的な効果と反強磁性的な効果をバランス良く取り込んでいる。

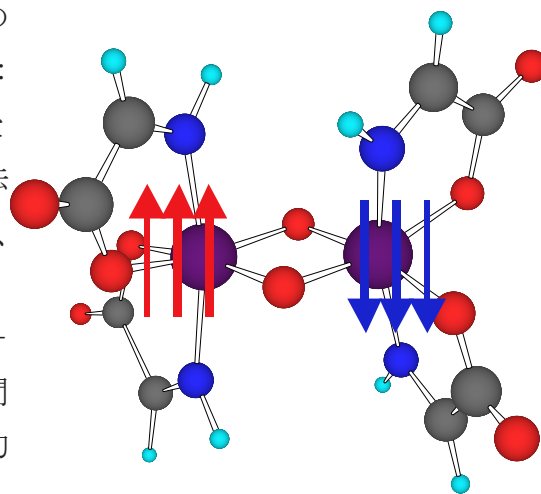


図1 $\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{NHCHCO}_2)_4$ 錯体