

## Monte Carlo correction CI法の多核金属錯体と 小分子の高い励起状態への応用

北大触媒研  
○大塚勇起

### Application of Monte Carlo correction CI method to multinuclear metal complexes and highly excited states of small molecules

○Yuhki Ohtsuka  
*Institute for Catalysis, Hokkaido University, Japan*

**【Abstract】** We have proposed a selected CI method in which important Slater determinants (or configurations) can be selected quickly by sampling the first-order corrections to the target-state wave functions. This Monte Carlo correction configuration interaction (MCCCI or MC3I) method is applicable to the quasi-degenerate states and highly excited states because a large active space can be used. In this study, we applied the MC3I method to multinuclear metal complexes and highly excited states of small molecule. In some states, the spin-symmetries were significantly broken, and assignment of the spin states became difficult. We developed a method to adapt the spin-symmetries to the Slater determinant wave functions. The MC3I results after spin-symmetry adaptation were comparable with the DMRG values.

**【序】**我々は、波動関数の1次補正をサンプリングすることによって、重要なスレーター行列式（もしくは電子配置）を高速に選択することが可能な selected CI 法である Monte Carlo correction CI (MC3I) 法[1]を提案した。広い active space を取り扱うことができるので、擬縮退状態や高い励起状態に応用可能である。本研究では、MC3I 法を、多核金属錯体と小分子の高い励起状態に応用する。擬縮退状態の計算では、スレーター行列式を使用した MC3I 波動関数は、スピン対称性が大きく崩れてしまい ( $\hat{S}^2$  の固有関数になっていない)、電子状態の帰属が困難になることが分かった。この問題の解決法も開発したので併せて紹介する。

**【方法 (理論)】** MC3I 法は、重要な行列式の選択と、重要ではない行列式の棄却を繰り返して行う selected CI 法である。下に示すように、波動関数の1次補正のサンプリングによって新しい行列式を選択し、それらの行列式を追加した空間でハミルトニアン行列式の対角化を行い、得られた CI 波動関数の中で、係数の閾値  $c_{\min}$  より小さな係数を持つ行列式を消去するという操作を波動関数が収束するまで繰り返す。MC3I 計算の収束の速さは、サンプリングに依存し、計算精度は、 $c_{\min}$  に依存する。

サンプリングによって新しい行列式を追加

$$\Psi_I = C_0 |\Phi_0\rangle + C_1 |\Phi_1\rangle + \dots + C_N |\Phi_N\rangle \quad \xrightarrow{\text{サンプリング}} \quad \Psi_{I+1} = C'_0 |\Phi_0\rangle + C'_1 |\Phi_1\rangle + \dots + C'_N |\Phi_N\rangle + \underbrace{\dots + C'_M |\Phi_M\rangle}_{\text{新しい行列式}}$$

$c_{\min}$  よりも小さな係数の行列式を消去

一般的に、MC3I 波動関数は、スピン対称性を満たさない。これは、スピン対称性を満たすために必要な行列式が、サンプリングされなかった、もしくは、係数の小さな

行列式を取り除くステップにおいて取り除かれたからである。この問題を解決するために、我々は、MC3I 法によって選択された行列式の集合に、集合が変化しなくなるまで (集合が  $\hat{S}^2$  に対して閉じるまで)、 $\hat{S}^2$  を繰り返し作用させるということを考えた。 $\hat{S}^2$  に対して閉じた行列式の集合で張られたハミルトニアン行列を対角化して得られた波動関数は、スピン対称性を満たすはずである。

MC3I 法で選択された行列式  $\{\Phi_0, \Phi_1, \dots, \Phi_N\}$   $\xrightarrow{\hat{S}^2}$   $\{\Phi_0, \Phi_1, \dots, \Phi_N, \dots, \Phi_M\}$   $\xrightarrow{\hat{S}^2}$   $\{\Phi_0, \Phi_1, \dots, \Phi_N, \dots, \Phi_M\}$  変化しなくなるまで  $\hat{S}^2$  を作用させる

CSF を使用した計算と比較して、①ハミルトニアン行列要素の計算が容易、②異なるスピン多重度を持つ状態を同時に計算可能という利点がある。

**【結果・考察】** Sharma 達によって、 $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_4]^{3-}$  (Fig. 1) の DMRG による 2 重項から 10 重項までの低い 10 状態が報告されている[2]。この系に MC3I 法を応用した結果を、Fig. 2 と 3 に示す。active space として Fe3d と S3p 軌道(20 軌道 31 電子)を選択した。スレーター行列式の  $S_z$  は 0.5 (16 $\alpha$ 電子、15 $\beta$ 電子)としたので、2 重項以上の全てのスピン多重度の状態を 1 度の対角化で計算可能である。Fig. 2 に、CAS(6o, 6e)初期波動関数からの 100 状態のエネルギーの収束を示す。最終 (200) iteration では、100 状態のエネルギーも選択された行列式の数も収束している。Fig 3 (a)に、最低状態からの相対エネルギーを  $S$  に対してプロットしたグラフを示す。MC3I 法による結果では、 $S$  の誤差が大きく、DMRG の結果を帰属することができない。Fig 3 (b)に、行列式の集合が変化しなくなるまで  $\hat{S}^2$  作用させ、対角化した結果を示す。スピン対称性が回復され、DMRG と比較できる結果が得られた。他の系への応用結果については、当日、発表を行う。

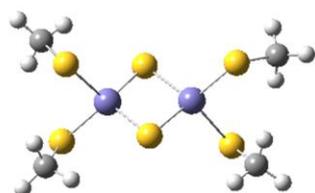


Fig. 1. Structure of  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_4$ .

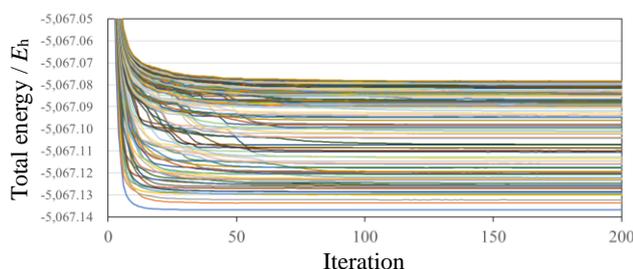
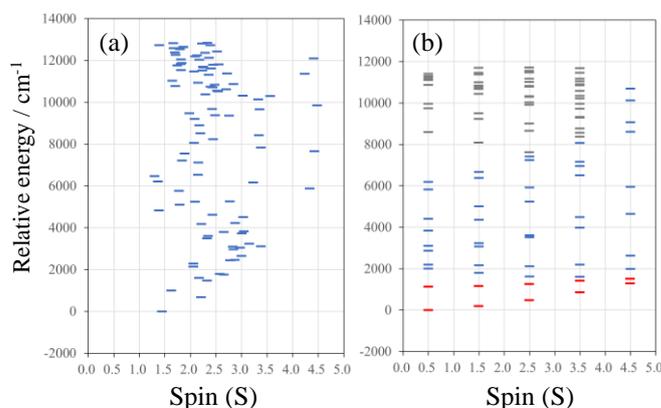


Fig. 2. Convergence of MC3I energies.



**Fig. 3.** Relative energies of the lowest 100 states using the SDs with  $S_z = 0.5$  for  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_4]^{3-}$ . (a) MC3I before spin adaptation. (b) MC3I after spin adaptation. The lowest two states in each spin multiplicity are colored in red. The 3rd to 10th states are colored in blue.

[1] Y. Ohtsuka and J. Hasegawa, *J. Chem. Phys.* **147**, 034102 (2017).

[2] S. Sharma, K. Sivalingam, F. Neese and G. K.-L. Chan, *Nature Chemistry* **6**, 927 (2014).