

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13935

研究課題名(和文)多核金属錯体の正確なスピン状態計算のための新しいモンテカルロ法の開発

研究課題名(英文)Development of a new Monte Carlo method for precise spin state calculations of multinuclear metal complexes

研究代表者

大塚 勇起(Ohtsuka, Yuhki)

北海道大学・触媒科学研究所・博士研究員

研究者番号：70397587

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文):多核金属錯体のスピン状態の精密な計算を目的として、モンテカルロ法を使用して重要な電子配置を選択する理論の開発を行った。これらの分子では、遷移金属の3d軌道への電子の詰まり方(電子配置)が無数にあるため、重要な配置のみを高速に選択できなければ、スピン状態は計算不可能である。鉄2核と4核の錯体などに応用したところ、最初に準備した電子配置とは全く異なる電子配置が最終的に選択され、これまで計算されていなかったスピン状態を計算することができた。

研究成果の概要(英文):We have developed a new Monte Carlo method for precise spin state calculations of multinuclear metal complexes. For these molecules, the spin states can not be calculated without the selection of important configurations because there are a huge number of the configurations which involve 3d orbitals of transition metals. In the calculation of multinuclear metal complexes which contain 2 or 4 irons, the final configurations (Slater determinants) were completely different from those of the initial wave functions, and we obtained some spin states that have not been reported.

研究分野：理論化学

キーワード：電子状態理論 モンテカルロ法 多核金属錯体

1. 研究開始当初の背景

多核金属錯体の選択的な触媒やエネルギー変換等の機能の起源は、多数の d 軌道への様々な電子の詰まり方によって、様々なスピン状態をとることができることにある。理論研究では、これらの状態の計算に、波動関数に基づく完全活性空間 (CAS) 法と、電子密度に基づく密度汎関数 (DFT) 法が使用されてきた。CAS 法では、d 軌道への電子の詰まり方 (電子配置) を全て考慮に入れるため、金属の個数が増加するにつれて電子配置の個数が指数関数的に増加する。したがって、計算できる金属の個数が限定され、近年、密度行列繰りこみ群 (DMRG) 法により拡張されているが、4 核程度が限界である。一方、DFT 法では、数百個の遷移金属を含んだ錯体を計算することができるが、得られる結果は多数のスピン状態の平均であり、信頼性に問題があった。別の試みとして、Monte Carlo configuration interaction (MCCI) 法など、重要な電子配置だけをモンテカルロ法によって選択するという方法も提案されてきた。しかしながら、これらの理論は、基本的に基底状態の理論であることと、波動関数の収束までに時間 (多数の iteration) がかかるため、大きな分子には応用されていない。

2. 研究の目的

申請者は、虚時間シュレーディンガー方程式を、モンテカルロ法によってシミュレーションすることによって、基底状態や励起状態を厳密に計算できる方法 (PMC-SD 法) を提案してきた。PMC-SD 法のアルゴリズムを使用して、MCCI 法のサンプリング効率を向上させることができれば、多数の金属の d 軌道を探索可能になり、多核金属錯体の計算が可能な理論となる。実際には、PMC-SD 法を使用して波動関数の 1 次補正をサンプリングすることによって、重要な電子配置を効率的に選択し、MCCI 計算の収束を高速化する。励起状態の波動関数の 1 次補正もサンプリングすれば、多数のスピン状態を同時に計算可能である。この理論を Monte Carlo correction CI (MCCCI もしくは MC3I) 法と名付けた。MC3I 法のプログラムの開発を行い、これまで DFT 法でしか計算されていない 4 核以上の多核金属錯体の正確なスピン状態の計算を目的とする。

3. 研究の方法

公開されている電子状態プログラムパッケージ SMASH を基にして MC3I プログラムの開発を行う。まず、既存の MCCI 法との比較によって、MC3I 法の波動関数の収束の速さを検証する。また、厳密解 (Full-CI 解) との比較によって、精度を確かめる。MCCI と MC3I 法では、電子配置を追加して新しい波動関数を計算した後、しきい値 (c_{\min}) よりも小さな係数を持つ重要ではない電子配置を取り除く。計算精度はこの c_{\min} に依存するため、依存性を検証する。その後、分子の高い励起状態に応用し、初期波動関数依存性を確かめる。

多核金属錯体の計算では、最終的なスピン状態を計算前に知ることができないので、異なる波動関数を初期値として計算を始めなければならない。最終的な電子状態と異なる高い励起状態が得られるかを検証する。2 核や 4 核の金属錯体に応用して、他の理論の結果と比較する。

4. 研究成果

(1) MC3I プログラムの開発と理論の検証

水の基底状態に MC3I と MCCI 法を応用し、収束までの繰り返し (iteration) の回数の比較を行った。図 1 に、異なる 10 個の乱数のシードを使用した MC3I と MCCI 計算のエネルギーを示す。2 つの方法で iteration 毎に、ほぼ同じ個数の電子配置を選択しているにもかかわらず、収束までの iteration 数は、MCCI 法が、平均 375.5 に対して、MC3I 法では、18.1 と、予想通り大きく改善した。

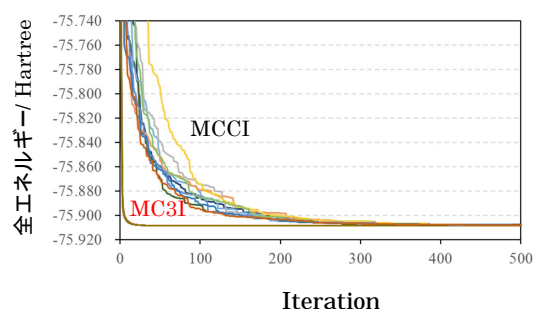


図 1 10 回の MCCI と MC3I 計算のエネルギーの収束の比較

(2) C_2 ポテンシャル曲線への応用

C_2 ポテンシャル曲線の計算精度のしきい値 (c_{\min}) に対する依存性を示すグラフを図 2 に示す。 c_{\min} を小さくすれば、全ての結合距離で、同じ程度の精度でエネルギーが改善していくという望ましい結果が得られた。また、MC3I エネルギーを、摂動によって比較的小さな計算労力で改善する方法 (MC3IPT) の開発も行った。図 2 のように MC3I 計算と比較して、全エネルギーは大きく改善された。

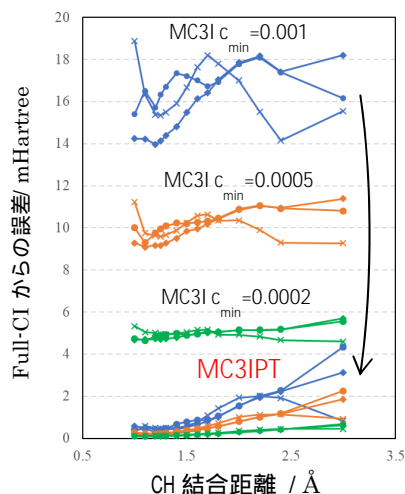


図 2 MC3I 法と MC3IPT 法による C_2 分子のポテンシャル曲線の Full-CI 解からの誤差

(3) 小分子の励起状態への応用

MC3I と MC3IPT 法による励起状態の精度を検証するため、ネオンの 9 励起状態、水の 10 励起状態、 C_2 の 8 励起状態、 N_2 の 9 励起状態の合計 36 状態の励起エネルギーを、高精度理論 CCSD 法と、より高精度の CCSDT 法による結果と比較した。図 3 に、それぞれの理論による励起エネルギーの完全解からの誤差を示す。36 状態の誤差の絶対値の平均 (Mean Absolute Error(MAE)) は、CCSD, CCSDT, MC3I($c_{min}=5 \times 10^{-4}$), MC3I($c_{min}=2 \times 10^{-4}$), MC3IPT($c_{min}=5 \times 10^{-4}$), MC3IPT($c_{min}=2 \times 10^{-4}$) で、それぞれ、0.295, 0.054, 0.064, 0.027, 0.013, 0.005 eV であった。CCSD, CCSDT 法と比較して、MC3I 法は励起の種類に依らず同程度の精度で励起状態を可能であり、 C_2 ポテンシャル曲線同様、MC3IPT によって計算精度を系統的に改善できることが確かめられた。

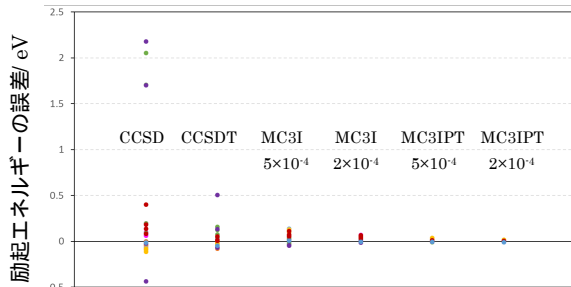


図 3 小分子の 36 励起エネルギーの厳密解 (Full-CI) からの誤差

(4) CH の励起状態のポテンシャル曲線

初期波動関数とは異なる状態への応用として、CH の高い励起状態のポテンシャル曲線の計算を行った。9 番目までの励起状態までは、MRD-CI 法による結果とほぼ一致したが、MC3I 法では、MRD-CI 法では計算されていない 17 番目の状態まで計算することができた。高い状態は、Rydberg 励起と外殻励起が混合しており、初期波動関数と大きく異なる。

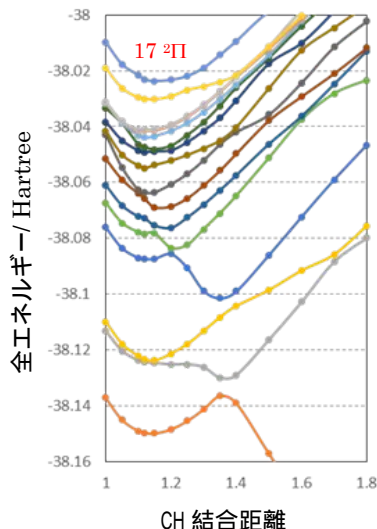


図 4 CH の励起状態のポテンシャル曲線

(5) $[Fe_2S_2(SCH_3)_4]^{3-}$ と $[Fe_4S_4(SCH_3)_4]^{2-}$ への応用

本研究の目的である金属錯体の計算として、DMRG によって 50 状態 (基底状態 + 49 励起状態) が計算されている $[Fe_2S_2(SCH_3)_4]^{3-}$ に MC3I 法を応用した。MC3I 計算では、DMRG と同様に $12000 cm^{-1}$ のエネルギー範囲に、50 のスピン状態が得られたが、波動関数のスピン対称性が満たされておらず、DMRG による結果との比較ができなかった。これは、MC3I 計算の中で、スピン対称性を満たすために必要な電子配置が、サンプリングされなかったもしくは、カットオフされてしまい、選択された空間 (電子配置の集合) が、スピン演算子 (S^2) に対して閉じていないからである。本研究では、このスピン対称性が満たされないという問題を、MC3I 法で選ばれた行列式の集合が変化しなくなる (スピン演算子に対して閉じる) まで、スピン演算子を繰り返し作用させるという操作を行うことで解決した。得られた結果は、図 5 に示すように横軸 S が 0.5, 1.5, ... と正確なスピン状態になっており、全てのスピン状態において DMRG と比較できる結果が得られた。

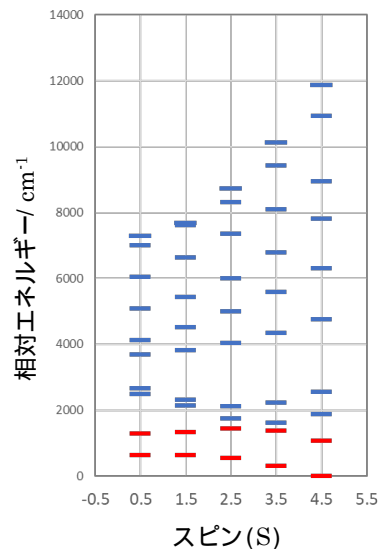


図 5 $[Fe_2S_2(SCH_3)_4]^{3-}$ の低い励起状態

$[Fe_4S_4(SCH_3)_4]^{2-}$ の鉄の 3d 軌道のみを active space としたテスト計算では、DMRG では、1 重項と 3 重項のみ計算しているのに対して、5, 7, 9 重項状態も計算することができた。必要とする計算資源は急激には増えないため、硫黄の 3p 軌道も考慮に入れて計算することも可能であると考えられる。

以上のように、本研究において、MC3I 法による重要な電子配置 (スレーター行列式) の選択と、選択された空間にスピン演算子を収束するまで作用させ、スピン対称性を回復させる方法によって、多核金属錯体の複雑なスピン状態を計算できる方法論を提案できた。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yuhki Ohtsuka, Jun-ya Hasegawa,
Selected configuration interaction method
using sampled first-order corrections to
wave functions, The Journal of Chemical
Physics 147, 034102-1-9 (2017) (査読有)
Doi: 10.1063/1.4993214

〔学会発表〕(計 5 件)

Yuhki Ohtsuka,
Selected Configuration Interaction
Method Using Sampled First-Order
Corrections to Wave Functions, 4th
Computational Chemistry Symposium
of ICCMSE 2018 (Oral, Invited)

Yuhki Ohtsuka,
Selected Configuration Interaction
method using sampled correction
vectors: Theory and Algorithm,
International Workshop on Massively
Parallel Programming for Quantum
Chemistry and Physics, 2018 (Oral,
Invited)

大塚勇起、Monte Carlo correction CI 法
の励起状態と擬縮退電子状態への応用、
第 11 回分子科学討論会、2017 年(口頭)

大塚勇起、1 次補正をサンプリングした
新しい selected CI 法、第 20 回理論化
学討論会、2017 年(口頭)

大塚勇起、修正ベクトルをサンプリング
した新しいモンテカルロ CI 法、
第 10 回分子科学討論会、2016 年(ポス
ター)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

大塚 勇起 (Yuhki Ohtsuka)

北海道大学・触媒科学研究所・博士研究員

研究者番号：70397587