

2E05

SAC/SAC-CI in PCM 溶液中分子の電子励起の理論

(¹分子科学研究所、²計算科学研究センター、³JST CREST、
⁴量子化学研究協会、⁵パルマ大学)

○福田良一^{1,2,3}、江原正博^{1,2,3}、中辻博^{3,4}、Roberto Cammi⁵

溶媒中のように、ある環境下の分子や分子系の電子励起状態は、盛んに研究されている。例えば、溶媒により遷移エネルギーが変化する“solvatochromism”は、その代表的現象である。励起状態やイオン化状態のように多くの電子状態が関与する化学現象では、溶媒効果などの環境の効果の方向や大きさは電子状態によるため、基底状態のみ関与する現象と比べ複雑な結果を示す。溶媒中分子の電子励起の理論の構築が、本研究の目的である。

励起状態の電子状態理論としては、クラスター展開法に基づく理論である SAC/SAC-CI 法を用いた。溶媒は分極する連続誘電体でモデル化し、溶媒-溶質の相互作用をセルフコンシステントになるように決定する SCRF/PCM (self-consistent reaction field/polarizable continuum model)を用いた。

電子状態間の垂直遷移は、非常に速い過程 (10^{-15} sec) であり、溶質の垂直電子遷移に溶媒の配向などの効果はついてゆけない。一方で、断熱遷移の場合、分子構造、溶媒の配向なども十分に緩和される。電子励起、電子状態間の遷移を伴う様々な過程を取り扱える理論としては、こうした時間スケールの異なる遷移・緩和過程を取りあつかえる理論が必要である。本研究では、このような多様な現象を扱うために、PCM 溶媒中での SAC/SAC-CI 法のエネルギー微分・分子構造最適化法を開発するとともに、平衡・非平衡溶媒和モデルと組み合わせた理論開発とプログラムの実装を行った。こうした開発により、例えば、非平衡溶媒和による、溶媒中分子の光吸収・発光の研究や、励起状態分子の平衡溶媒和による構造最適化などが行えるようになった。

【理論】

1. PCM-SAC/SAC-CI theory

基底状態(SAC)は、以下の PCM-SAC free-energy functional (Lagrangian)より決定する。

$$L_{\text{SAC}}^{\text{PCM}} = \langle \Lambda | H_N^{\text{HF}} | \Psi_{\text{SAC}} \rangle - \langle \Lambda' | \Psi_{\text{SAC}} \rangle \langle \tilde{0} | H_N^{\text{HF}} | \Psi_{\text{SAC}} \rangle + \frac{1}{2} \Delta Q_{\text{SAC}} \Delta V_{\text{SAC}} \quad (1)$$

これらより、以下のような、SAC 電子密度と溶媒ポテンシャルとの相互作用を含むハミルトニアンが導出される。

$$H_N^{\text{PCM}} = H_N^{\text{HF}} + (\langle \Lambda | Q_N | \Psi_{\text{SAC}} \rangle - \langle \Lambda' | \Psi_{\text{SAC}} \rangle \langle \tilde{0} | Q_N | \Psi_{\text{SAC}} \rangle) \cdot V_N \quad (2)$$

ハミルトニアンに SAC 波動関数を含んでいるので、self-consistent になるように解く。

励起状態(SAC-CI)も同様に、PCM-SAC-CI free-energy functional

$$L_{\text{SACCI}}^{\text{PCM}} = \langle \Psi_{\text{SACCI}}^{L,(p)} | H_N^{\text{HF}} | \Psi_{\text{SACCI}}^{R,(p)} \rangle - \langle \Lambda'' | H_N^{\text{HF}} | \Psi_{\text{SAC}} \rangle - \langle \Lambda'' | \Psi_{\text{SAC}} \rangle \langle \tilde{0} | H_N^{\text{HF}} | \Psi_{\text{SAC}} \rangle + \frac{1}{2} \Delta Q_{\text{SACCI}} \Delta V_{\text{SACCI}} \quad (3)$$

より、溶媒との相互作用を含むハミルトニアン

$$H_N^{\text{PCM},(p)} = H_N^{\text{HF}} + \langle \Psi_{\text{SACCI}}^{L,(p)} | Q_N | \Psi_{\text{SACCI}}^{R,(p)} \rangle \cdot V_N \quad (4)$$

を導出した。PCM-SAC 同様に self-consistent に解く。

また、energy functional (1), (3)を核座標などのパラメータで微分することで、PCM-SAC/SAC-CI の解析的エネルギー微分を導出した。そして、GAUSSIAN 開発版に実装することで、PCM 溶媒中で、基底・励起状態の分子構造最適化が可能になった。[1]

2. Nonequilibrium solvation

垂直電子遷移において、溶媒和の非平衡な挙動を考慮するために、溶媒効果を、速い項と遅い項に分けて考える。速い項 (10^{-15} sec) は、溶媒分子の電子状態の自由度に起因するような効果であり、遅い項 ($10^{-12} - 10^{-8}$ sec) は、溶媒の原子核配置や配向に起因する効果である。このように、物理的な性質の違いにより溶媒効果を分割するのが、Marcus partition[2]といわれる方法であるが、今回我々は、同様だがやや異なる分割方法である Pekar の方法[2]を採用する。Pekar partition では、例えば溶媒の電荷を、dynamical (d) と inertial (in) に分ける。

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}^d + \mathbf{Q}^{in} \quad (5)$$

ここで、 \mathbf{Q}^d はバルク溶媒の optical dielectric constant ϵ_∞ から、 \mathbf{Q} は通常の static dielectric constant ϵ_0 から求める。inertial part は、これらの差から求められる。Pekar partition の長所は、必要なパラメータが観測値から得られる点である。

各状態における構造緩和を考慮した、基底状態と励起状態間の電子遷移としては、Figure 1 に示すような、4つの計算ルートが考えられる。

Route	Electronic state	Geometry	Solvation
1	Ground	Ground	Equilibrium
2	Excited	Ground	Nonequilibrium
3	Excited	Excited	Equilibrium
4	Ground	Excited	Nonequilibrium

それぞれの計算ルート間の free-energy の差が遷移エネルギーであるが、それぞれ以下のような過程に対応する。

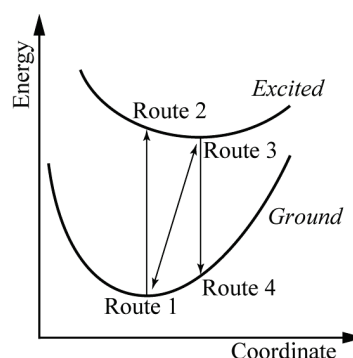


Figure 1: computational routes

Energy difference	Transition	Initial	Final
$\Delta G(\text{route 1, route 2})$	Vertical absorption	route 1 (SAC)	route 2 (SAC-CI)
$\Delta G(\text{route 1, route 3})$	Adiabatic transition		
$\Delta G(\text{route 3, route 4})$	Vertical emission	route 3 (SAC-CI)	route 4 (SAC)

Nonequilibrium solvation の場合、溶媒効果のうち、dynamic part は、final state に対する溶媒和であり、inertial part は、initial state の溶媒和が保持されるように計算する。vertical absorption の場合、溶媒の電荷は、

$$\mathbf{Q}_{\text{(SACCI)}} = \mathbf{Q}_{\text{(SACCI)}}^d + \mathbf{Q}_{\text{(SAC)}}^{in} \quad (6)$$

として、final state (route 2, SAC-CI) の計算を行う。また、vertical emission の場合は、

$$\mathbf{Q}_{\text{(SAC)}} = \mathbf{Q}_{\text{(SAC)}}^d + \mathbf{Q}_{\text{(SACCI)}}^{in} \quad (7)$$

として final state (route 4, SAC) の計算を行う。それぞれ、initial state の情報を、溶媒効果に残した計算を行うように、GAUSSIAN の multistep job として行えるように実装した。

特に発光 (vertical emission) の場合、励起状態の安定構造と、その電子状態に対する初期溶媒和が必要であるが、基底状態と違って Hartree-Fock 等で近似できない効果であるから、この方法が、特に有用な現象である。

[1] R. Cammi, R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **133**, 024104 (2010).

[2] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **105**, 2999 (2005).