## SAC-CI 法に基づいた電子励起状態に対する 波動関数埋め込み法の開発

(1分子科学研究所、2計算科学研究センター、3京大 触媒・電池元素戦略ユニット) 福田良一<sup>1,2,3</sup>、江原正博<sup>1,2,3</sup>

## Wavefunction embedding methods for electronic excited states based on the SAC-CI theory

(<sup>1</sup>Institute for Molecular Science, <sup>2</sup>Reserach Center for Computational Science, <sup>3</sup>Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University) <u>Ryoichi Fukdua</u><sup>1,2,3</sup>, Masahiro Ehara<sup>1,2,3</sup>

溶媒、結晶中や、生体分子中にある色素の励起のような、凝集系における電子励起状態が興味 を持たれている。こうした系では、電子励起そのものは、色素分子を中心とした局所的な現象で あり、その局所的な電子励起に周辺環境の効果を考慮したモデルが有効であると予想される。特 に、電子励起に伴う周囲の分子の分極や、溶質-溶媒分子間の軌道の重なりに起因する Pauli repulsion の項が、電子励起に対する効果としては重要である。こうした項は、例えば PCM 等の連 続的なモデルでも考慮することができるが<sup>1)</sup>、構造のはっきりした生体分子や、特異的な相互作 用を含む場合、相互作用を分子レベルで考慮することが望ましい。しかし、巨大な系を取り扱え る方法は精度や汎用性に問題があり、一方、汎用的な高精度法では計算できる系のサイズに制約 がある。本研究では、周辺の分子を低レベルの波動関数法で考慮し、中心色素の電子励起状態を より高精度な理論で記述する、SAC-CI 法に基づいた波動関数の埋め込み法の開発を報告する。

先ず、全系を色素を含む中心部分[c]と周辺部分[e]に、原子レベルで分ける。そして、全系を Hartree-Fock で計算し、分子軌道(正準軌道、CMO)を得る。それを、占有軌道と非占有軌道共 に、Pipek-Mezeyの方法により局在化させる。Pipek-Mezeyの局在化軌道(LMO)では、各原子のGross orbital populationの和

$$Q = \sum_{A}^{Atom \, Occ/Vac} \sum_{i}^{Acom} \left| S_{ii}^{A} \right|^{2} \tag{1}$$

を最大化するように軌道係数をユニタリー変換する。ここで、

$$S_{pq}^{A} = \frac{1}{2} \sum_{m,n\in A}^{AO} \left( C_{\mu p} C_{\nu q} + C_{\mu q} C_{\nu p} \right) S_{\mu \nu}$$
(2)

であり、CはLMOの軌道係数、 $S_{\mu\nu}$ は原子Aに中心を置く基底関数の重なり行列である。

次に、軌道を[c]に属する物と[e]に属する物に分ける。今回は、[c]に含まれる原子の Gross orbital population の割合がある閾値以上の物を[c]に属する軌道とし、それに満たないものを[e]に属する 軌道とした。

$$\sigma_i^{[c]} = \sum_{A \in [c]} \left| S_{ii}^A \right| / \sum_B \left| S_{ii}^B \right| \ge \text{(threshold)}$$
(3)

こうして得られた[c]に属する軌道を考慮し SAC-CI 計算を行う。周辺部分[e]の効果としては、完全に Hartree-Fock レベルで固定してしまう 1) Fixed Hartree-Fock 近似と、周辺部分の分極の効果を CIS レベルで考慮する 2) CIS polarization 近似を提案する。

SAC/SAC-CI 法では、基底状態を SAC (symmetry-adapted cluster)展開

$$\Psi_{\rm SAC}^{g} = \exp\left(\sum_{I} c_{I} S_{I}^{\dagger}\right) \Phi_{\rm HF} \tag{4}$$

励起状態を SAC-CI (SAC-configuration interaction)展開

$$\Psi^{p}_{\text{SAC-CI}} = \sum_{K} d^{p}_{K} R^{\dagger}_{K} \Psi^{g}_{\text{SAC-CI}}$$
(5)

で記述する。S, R は励起演算子で、一重項状態では、

$$\sum_{I} S_{I}^{\dagger} = \sum_{i}^{Occ} \sum_{a}^{Vac} S_{i}^{a} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{Occ} \sum_{ab}^{Vac} S_{ij}^{ab}, \qquad \qquad \sum_{I} R_{I}^{\dagger} = \sum_{i}^{Occ} \sum_{a}^{Vac} R_{i}^{a} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{Occ} \sum_{ab}^{Vac} R_{ij}^{ab}$$
(6)

とする。Fixed Hartree-Fock 近似では、これを[c]に属する軌道のみ考慮する。一方で、CIS polarization 近似では、SAC-CI 方程式において CIS 部分にのみ、[e]の軌道の一電子励起も含める。

$$\sum_{K} \left\langle 0 \left| R_{L} H R_{K}^{\dagger} \sum_{I} S_{I}^{\dagger} c_{I} \right| 0 \right\rangle d_{K}^{p} + \sum_{ia}^{[e]} \left\langle 0 \left| R_{j}^{b} H R_{i}^{a} \right| 0 \right\rangle d_{i}^{a} + \sum_{i}^{[c]} \sum_{a}^{[e]} \left\langle 0 \left| R_{j}^{b} H R_{i}^{a} \right| 0 \right\rangle d_{i}^{a} \right. \\ \left. + \sum_{i}^{[e]} \sum_{a}^{[c]} \left\langle 0 \left| R_{j}^{b} H R_{i}^{a} \right| 0 \right\rangle d_{i}^{a} = E_{\text{SAC-CI}}^{p} \left\langle 0 \left| R_{L} R_{K}^{\dagger} \sum_{I} S_{I}^{\dagger} c_{I} \right| 0 \right\rangle d_{K}^{p} \quad (j, b \in [c], [e])$$

$$(7)$$

これにより、[c]→[e]、[e]→[c]といった電荷移動型の配置や[e]の分極の効果が考慮される。さらに CIS 部分(青色項)を AO direct 法で計算することで、[e]軌道の MO への積分変換を回避している。

計算例として、水溶液中のアセトアミド分子の電子励起を考える。DFT 計算により決めた (NH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>33</sub> の安定構造の一つ(Fig.1)を用いたモデル計算の結果を示す。領域[c]としてア セトアミドを中心に(*a*) NH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> (*b*) (NH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> (*c*) (NH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (*d*) (NH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) (H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>を設定したモデルを用い、式(3)の閾値は 1.0×10<sup>-2</sup> とした。計算結果は Table 1 にまとめてあ る。また全系の占有/非占有軌道数は、181/748 軌道である。

中心領域[c]を大きく取るに従い、励起エネルギーはある値に収束してゆく(Fig.2)。収束の振る 舞いは、 $n \rightarrow \pi^*$ の方が速やかであった。また、今回の系では、Fixed Hartree-Fock と CIS polarization の違いはそれほど大きくはなかったが、CIS polarization の効果は、中心部分を大きく取るにつれ

小さくなった。また、CIS polarizationの効果は、 $n \rightarrow \pi^*$ より も $\pi \rightarrow \pi^*$ で大きく、中心部分の大 きさに対する、励起エネルギー の収束を改善した。これは、励 起状態に対する、周辺部分の分 極の効果が特に $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起で重要 になる事を示している。

(c)から(d)モデルの間で、励起
 エネルギーは、0.05eV 程度に収
 束した。用いた軌道の大きさは、
 全系の 50%以下であった。



Table 1. (NH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>33</sub>の励起エネルギー(eV)、中心部分(*a*)-(*d*)の結果。アセトアミドに aug-cc-pVDZ 水に cc-pVDZ を用いた。

· 1	=	•						
	Fixed Hartree Fock				CIS polarization			
-	<i>(a)</i>	<i>(b)</i>	( <i>c</i> )	<i>(d)</i>	<i>(a)</i>	<i>(b)</i>	( <i>c</i> )	(d)
Excitation energy								
$n \rightarrow \pi^*$	6.155	6.005	6.030	5.994	6.151	6.003	6.029	5.993
$\pi \rightarrow \pi^*$	7.229	7.168	7.081	7.042	7.209	7.151	7.075	7.039
Number of active MOs								
Occ MO	49	58	69	74	49	58	69	74
Vac MO	216	264	320	374	216	264	320	374

1) R. Fukuda, M. Ehara J. Chem. Theory Comput. 9, 470 (2013); J. Chem. Phys. 139, 074303 (2013).