

## 局在化対自然軌道に基づく高速結合クラスター理論の開発

<sup>1</sup>名大院・理, <sup>2</sup>マックスプランク石炭研○齋藤 雅明<sup>1</sup>, ネーゼ フランク<sup>2</sup>**A near linear-scaling, efficient and accurate Coupled-Cluster theory using domain-based local pair-natural orbitals**○Masaaki Saitow<sup>1</sup>, Frank Neese<sup>2</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry, Nagoya University, Japan<sup>2</sup>Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Germany

**【Abstract】** The Coupled-Cluster method truncated after single and double excitations with perturbative triples (CCSD(T)) is regarded as a “gold-standard” approach, enabling to provide reaction energies with chemical accuracy. Despite its high accuracy, the applicability of the CC methods has been limited only to small molecules. In this talk, we show a reduced-scaling implementation of the CC methods in the so-called domain-based local pair-natural orbital framework (DLPNO-CCSD and DLPNO-CCSD(T)) and its extension to open-shell species. The DLPNO-CC methods are applicable to large, real-life systems composed of a few hundred atoms with triple zeta basis set. We further extend the current scheme into the various first-order properties and show the hyperfine coupling constants calculated by DLPNO-CCSD wave function are more accurate than the widely-used DFT-based ones.

**【序】** 結合クラスター理論 (CCSD及びCCSD(T)法) は, 高精度な電子相関理論であり, 十分に大きな基底関数と組み合わせる事で, 多くの分子系に対して化学的精度でエネルギーを与える. しかしながら, CCSD及びCCSD(T)法の演算量はそれぞれ, 分子のサイズに対して, 6乗及び7乗で増大する. その為, これらの方法論を適用可能な分子のサイズは高々30原子程度に限られてきた. Neeseらは, 局在化された占有分子軌道に対して, MP摂動理論を用いて, 局在化対自然軌道 (PNO) で仮想空間を展開し, 線形スケーリングな局在化CCSD法を開発した (DLPNO-CCSD). [1] 高効率に実装されたDLPNO-CCSD法は, 正準CCSD法の持つ高いスケーリング特性を打ち破り, PC一台を用いて, 数百原子程度から成る, 実在的な巨大分子系を数時間から数日で計算可能である. またDLPNO-CCSD法は, 正準CCSD相関エネルギーの99.9%を再現する. しかしながら, これまでのところ, DLPNO-CCSD法は, 閉殻分子に対してのみ定式化されていた. そこで本講演では, DLPNO-CCSD法の開殻分子への拡張について報告する (UHF-DLPNO-CCSD). [2,3] 本研究では, NEVPT摂動論を用いて開殻PNO空間を構築する為に, 閉殻系へ用いた際には, 既存のRHF-DLPNO-CCSD法と同一な結果を与える. 従って, 結果として得られるUHF-DLPNO-CCSD法は, 既存のDLPNO定式化の, 開殻系への自然な拡張である.

**【理論】** CC法では電子相関エネルギーにおける主要な寄与である2電子励起項は, 個々の占有軌道対毎の相関エネルギー (対相関エネルギー) の和として与えられる.

$$E_{\text{corr}} = \sum_{ia} F_i^a t_a^i + \frac{1}{4} \sum_{ij} \left[ \sum_{ab} ((ia|jb) - (ib|ja)) \tau_{ab}^{ij} \right]$$

占有分子軌道をPipek-Mezey法などを用いて局在化すると、互いに離れて局在化された軌道対間の対相関エネルギーはほぼゼロとなる。DLPNO-CC法では、対相関エネルギーを全ての局在化占有軌対に対して低次摂動論で評価し、重要でない軌道対を計算から除外する (prescreening)。続いてprescreeningを生き残った個々の軌道対に対して、仮想自然軌道 (PNO) を構築し、占有数が小さなPNOを打ち切る。DLPNO基底では、CC相関エネルギーは、以下の式で与えられる。

$$E_{\text{corr}} = \sum_i \sum_{a_i} F_i^{a_i} t_{a_i}^i + \frac{1}{4} \sum_{ij}^{\text{survived}} \left[ \sum_{a_{ij} b_{ij}} ((i a_{ij} | j b_{ij}) - (i b_{ij} | j a_{ij})) \tau_{a_{ij} b_{ij}}^{ij} \right] + \Delta E_{\text{weak}} + \Delta E_{\text{PNO}}$$

異なる軌道対に属するPNOは互いに非直交である。故に、高効率なDLPNO-CC実装には、既存の正準CC実装を使い回すことはできない。RHF-DLPNO-CCSD法ではPNOは1次の制限付MP摂動論 (RMP-PNO) を用いて決定する。開殻PNOの構築に、非制限MP摂動論を用いた場合、得られるPNO空間がRMP-PNOによるものと一致しない。[4] そこで本研究では、開殻PNOの構築にAngeliらによるNEVPT摂動論を用いた。その結果、閉殻分子系に用いた場合、RHF-DLPNO法と同一なエネルギー及び波動関数を与えるUHF-DLPNO法の開発に成功した。[2] またUHF-DLPNO-CCSD  $\Lambda$ -方程式の定式化及びプログラム実装にも成功した。[3] これにより大規模な開殻分子系の高精度なエネルギー及びプロパティ計算が可能となった。

**【結果・考察】** 3重項アルカン鎖 ( $C_n H_{2n+2}$ ) に対するUHF-DLPNO-CCSDと、RIJCOSX-UHFとの計算時間の比較を示す。基底関数にはdef2-TZVPPを用いた。RIJCOSX-UHFの計算時間は、アルカン鎖の長さに対してほぼ2乗のオーダーで増加する。一方で、UHF-DLPNO-CCSDは1.2乗でスケールする事が分かる。Fig. 1の横軸の括弧内に、アルカンラジカルの原子軌道数を示す。一度のDLPNO-CCSD計算において、最も計算

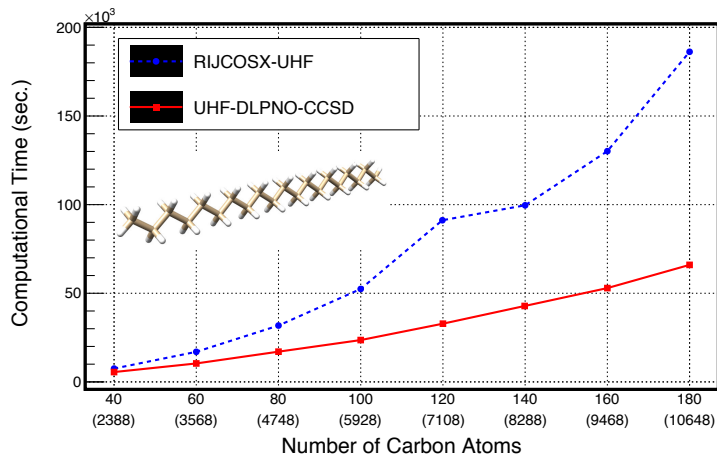


Fig. 1 UHF-DLPNO-CCSD法とRIJCOSX-UHF法との計算時間の比較。

時間を要するのは、CCSDに先行するRI-SCFステップである事が分かる。このことから、DLPNO-CCSD法は、反応計算及びプロパティ計算に最も広く用いられている、RI-DFTの強力な代替手段となる得ることが示唆される。

### 【参考文献】

- [1] C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, and F. Neese, *J. Chem. Phys.* **144**, 024109 (2016).
- [2] M. Saitow, U. Becker, C. Riplinger, E. F. Valeev, and F. Neese, *J. Chem. Phys.* **146**, 164105 (2017).
- [3] M. Saitow and F. Neese *J. Chem. Phys.* **149**, 034104 (2018).
- [4] A. Hansen, D. G. Liakos, and F. Neese, *J. Chem. Phys.* **135**, 214102 (2011).

## 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。

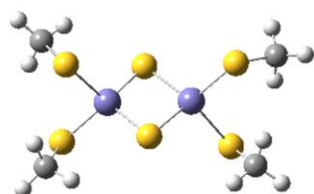


Fig. 1. Structure of  $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_4$ .

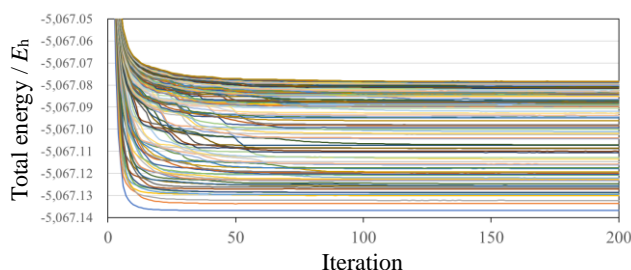
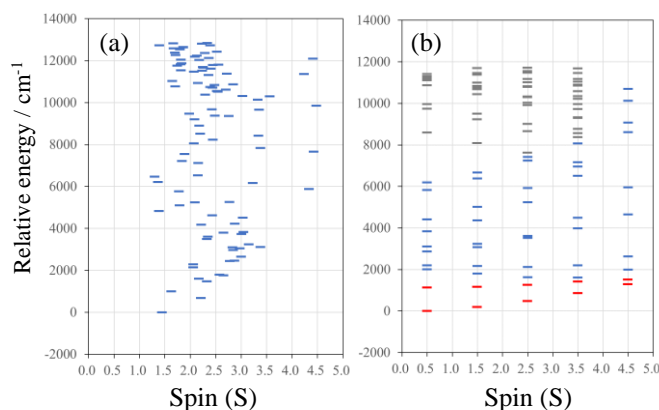


Fig. 2. Convergence of MC3I energies.



**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).

## イニシエーター近似の摂動補正に関する研究

<sup>1</sup>神戸大学院計算科学インテンシブコース

<sup>2</sup>神戸大学科学技術イノベーション研究科

O Ladoczki Bence<sup>1</sup>、天能 精一郎<sup>2</sup>

### Perturbative corrections to the initiator approximation

O Ladoczki Bence<sup>1</sup>、Seiichiro L. Ten-no<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of System Informatics, Kobe University

<sup>2</sup> Graduate School of Science, Technology, and Innovation, Kobe University

[ABSTRACT]

The Model Space Quantum Monte Carlo (MSQMC)[1] method based on the stochastic sampling in Slater determinant space can be applied to solve the Schrödinger equation of a many-body system. Parallel to Full Configuration Interaction QMC (FCIQMC) the initiator approximation has been introduced to bridle exponential walker growth that would result in large number of determinants with little occupation. The spawning restrictions of non-initiator determinants lead to a truncated wave function that is similar to that of calculated by Adaptive CI (ACI) methods. The variational energy is usually improved upon using second order Epstein-Nesbet perturbation theory. Our research sheds light on a similar correction that improves the i-MSQMC energy significantly. Namely, that whenever a walker is discarded due to the initiator criteria a contribution to the second order correction[2] is accumulated. The third order correction can be sampled in an analogous fashion and we report on these calculation details as well.

[METHOD]

In the initiator adaptation, the truncated i-MSQMC wave function can be regarded as a similar object to those sampled by ACI methods. Usually these results are improved upon using perturbation theory. The second order Epstein-Nesbet energy correction can be expressed using the following formula:

$$E^{(2)}(\tau) = \sum_{a \notin \nu} \frac{(\sum_{i \in \nu} H_{ia} c_i(\tau))^2}{E_{var}(\tau) - H_{aa}}$$

In MSQMC, the walker population on a given determinant is proportional to the following quantity:

$$S_a = -\Delta\tau \sum_{i \in \nu} H_{ia} N_i(\tau)$$

The walkers that don't satisfy the initiator criteria are removed and the second order correction to the initiator error can be sampled (after appropriate normalization) using these walkers:

$$E^{(2)}(\tau) = \frac{1}{(\Delta\tau)^2} \sum_{a \notin \nu} \frac{S_a^{(1)}(\tau) S_a^{(2)}(\tau)}{E_{var}(\tau) - H_{aa}}$$

Simply squaring the contribution introduces bias to the results and in order to avoid this we use the previously introduced replica trick[3] to overcome this problem.

[RESULTS · EXPLANATION]

The second order Epstein-Nesbet correction (EN2) seem to compare well with other corrections (Meisner, Pople, Davidson) as it is apparent from FIG. 1. We found that in many cases it provides more accurate (relative to FCI) results than other *a posteriori* corrections and also our studies show that it is less sensitive to calculation parameters such as the number of walkers (Booster weights).

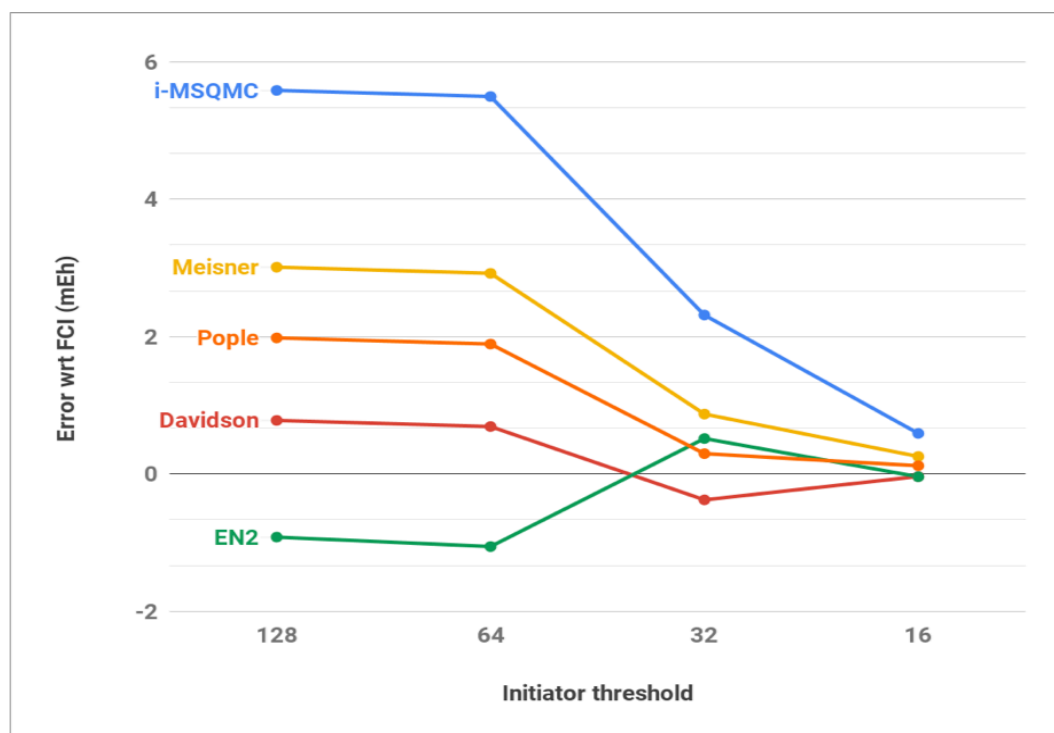


FIG. 1. Calculation results for a Ne atom in cc-pVDZ basis (8,13) using 1000 Booster weights

Initiator approximation is necessary to reduce calculation costs for larger systems and the error it introduces should be corrected. The proposed method can be applied for calculations that are impossible to carry out without a truncation in the Hilbert space. As a rule of thumb, such calculations can be run with the initiator threshold set to  $<16$  and use the energy value corrected by EN2. In the limit of infinite initiator threshold and in the single reference limit, the i-MSQMC wave function consists of the reference determinant and its connected subspace. The time-average of such a wave function is equal to the CISD wave function and the corresponding energy is not size-consistent. Details regarding this issue of size-consistency at finite initiator threshold with(out) *a posteriori* corrections will be discussed in the talk. Calculation results on larger systems will be presented during the session and further explanation will also be given.

[REFERENCES]

- [1] S. Ten-no, J. Chem. Phys., **138**, 164126 (2013).
- [2] N.S. Blunt, J. Chem. Phys., **148**, 221101 (2018).
- [3] N. S. Blunt, T. W. Rogers, J. S. Spencer, and W. M. C. Foulkes Phys. Rev. B 89, 245124 (2014).

## Free-Complement Chemical-Formula (FC-CF) Theory

<sup>1</sup>量子化学研究協会研究所  
(量子化学研究協会)○中辻 博, 中嶋 浩之, 黒川 悠索

○Hiroshi Nakatsuji<sup>1</sup>, Hiroyuki Nakashima, Yusaku I. Kurokawa<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> *Quantum Chemistry Research Institute, Kyoto, Japan*

**【Abstract】** We aim to combine two major principles of chemical science, Schrödinger equation and chemical formulas, to produce useful predictive theory in chemistry[1,2]. First, we propose chemical formula theory (CFT) as a general electronic structure theory of atoms and molecules that has a mathematical structure of chemical formula. Then, by applying the FC theory to the CFT, we can obtain the solutions of the SE in the structure of the chemical formula. This theory, FC-CFT, is not only accurate, but also useful for chemists since it expresses the solution of the SE in the language of chemists. When we deal with only the integratable functions of the FC-CFT, we obtain accurate useful variational theory called FC-CFT-V. With the FC-CFT-V, extensive calculations are possible for design chemistry. We explain the underlying concepts of the above theories and give some results.

**【序】** 化学の 2 つの主要原理、シュレーディンガー方程式と化学構造式を連携して有用な理論体系を作ることが、本研究の目的である [1,2]。ここでいう化学構造式は、分子構造式と化学反応式を含めての呼称で、化学者の日常の道具であり、その考えの表現の手段である。まず化学構造式の essence に忠実に原子・分子の電子構造論を作る。これが Chemical Formula Theory (CFT) である。次に、CFT 波動関数に FC theory(完員関数理論)を作用し、Chemical Formula の構造を持つシュレーディンガー方程式の解を得る。この理論を FC-CFT と呼ぶ。その解は化学者にも理解可能であり、数値の正確さに加えて、微妙な化学概念が表現され、化学者にとって極めて有用である。この FC-CFT の中の積分可能な完員関数のみを使って CFT より正確な変分理論、FC-CFT-V が得られ、計算によって化学を深く正確に知ることができる。この後、必要な対象のみ、積分不可関数も加えて解けば、exact な SE の解を得ることができ、化学設計を、ゆるぎない予言の下に行うことができる。

**【CFT】** 化学構造式から以下のことが示唆される。1. 分子は原子から作られていて、その構造は化学構造式を使って書ける。2. 原子の電子状態を全て使って、分子の全ての電子状態が作られる。3. 原子の電子状態はその  $I_p$  レベルまで全て詳細に Moore の Atomic Energy Levels にまとめられており、これを使って原子のどの状態まで必要かがあらかじめ知ることができる。分子についてはこれほど詳細なまとまった情報はない。4. 原子の必要な全ての電子状態を使って分子の基底・励起状態を作る。そこでは原子の各状態は分子の基底関数のような役割を果たす。5. ここで必要な原子間の相互作用は VB 法や MO 法の知識を使って記述する。VB 法は化学構造式の局所性とマッチングして能率がよい。 $\pi$  フレームで delocalized structure が本質であれば、MO 法がよいが、電子が全分子に広がっているため計算能率が落ちる。6. この相互作用は変分法を使って記述する。そのため、得られた分子の基底・励起状態は、互いに直交・ハミルトニアン直交し、いずれも同程度の精度の記述となる。この様に、励起状態の記述が同時に得られることは大きなメリットである。これは原子の基底・励起状態を分子の記述の基底関数かのごとく使ったことに起因しており、別の基底関数

を使う他の方法より自然な方法である。7. CFT は始めから FC 理論の初期関数に使われることを想定して作られており、これに FC 理論を応用すると分子の exact な基底・励起状態が得られる。例えば原子 A の CFT 波動関数は(1)式のように書ける。

$$\psi_I^{A,CFT} = \sum_{m=0}^M c_m^I \phi_{0,m}^A, \quad (I=0, \dots, M) \quad (1) \quad \psi_I^{A,FC-CFT} = \sum_{m,I_m} c_{I_m,m}^I \phi_{I_m,m}^A, \quad (I, m=0, \dots, M) \quad (2)$$

ここで  $I$  は  $I$  番目の状態を指し、 $\phi_{0,m}^A$  は  $m$  番目の状態の CFT 法の完員関数である。互いの状態の波動関数を基底関数のように使って、各状態が書かれていることが分かる。

**【FC-CFT】** FC 理論の常道により、CFT 法で使われた完員関数を初期関数として FC 法を応用すると、その完員関数が得られ、その線形結合により FC-CFT の波動関数が上の(2)のように得られる。(1)式の原子の初期 CFT 関数  $\phi_{0,m}^A$  から、FC 理論により完員関数の組が  $\phi_{m,m}^A$  として得られ、その線形結合で系のシュレーディンガー解である exact wave function が書かれていることが分かる。分子の場合には、これらの式の  $m$  は、CFT で作られた完員関数を指し、CFT の段階での記述が exact の段階まで引き継がれるので、CFT レベルでの記述が系の記述の能率に影響を与えることが分かる。

**【FC-CFT-V】** FC-CFT の完員関数には  $r_{ij}$  を含む関数があり、一般には積分できない。しかし、電子相関を主に担うこの関数は化学にはあまり関係しないことが、その無い MO 法や VB 法の成功からも見て取れる。そこで、とりあえずその項を外し、積分のできる完員関数のみを使って系を研究し、その化学を十分につかんでから、必要ならその核心部分だけを、 $r_{ij}$  を含む関数も追加して exact にして計算する道も考えられる。この様な方法を FC-CFT-V 法と呼ぶ。V は variational を意味する。CFT よりも正確なレベルで変分計算を行うため、対象の化学をより高精度で、精緻に研究できる優れた方法である。この方法で CH 原子の基底励起状態の potential curve を研究した。その結果を図に示す。右の参照図は、エネルギーの絶対値は別として、ほぼ正しい結果で、我々の結果はこれをよく再現している。更にこの FC-CFT-V 法の計算に  $r_{ij}$  を含む関数も追加して exact な計算をすると、表に示した結果が得られる。下の2つの状態の平衡核間距離でのエネルギー値であるが、化学精度で正しいエネルギーを再現している。この FC-CFT の結果は、参照図のエネルギーよりはるかに安定である。この様に、現在の方法が化学研究に有用であることが分かる。他の応用例はポスター発表 **2P120**、**2P121** 等[1,2]で発表する。

この方法で CH 原子の基底励起状態の potential curve を研究した。その結果を図に示す。右の参照図は、エネルギーの絶対値は別として、ほぼ正しい結果で、我々の結果はこれをよく再現している。更にこの FC-CFT-V 法の計算に  $r_{ij}$  を含む関数も追加して exact な計算をすると、表に示した結果が得られる。下の2つの状態の平衡核間距離でのエネルギー値であるが、化学精度で正しいエネルギーを再現している。この FC-CFT の結果は、参照図のエネルギーよりはるかに安定である。この様に、現在の方法が化学研究に有用であることが分かる。他の応用例はポスター発表 **2P120**、**2P121** 等[1,2]で発表する。

**【謝辞】** 計算は分子研の計算機を使って行った。深く感謝申し上げます。

**【参考文献】**

- [1] Nakatsuji, Nakashima, Kurokawa, JCP, submitted.
- [2] Nakatsuji, Nakashima, Kurokawa, JCP, submitted.

Potential energy curves of CH with FC-CFT-V: order 2

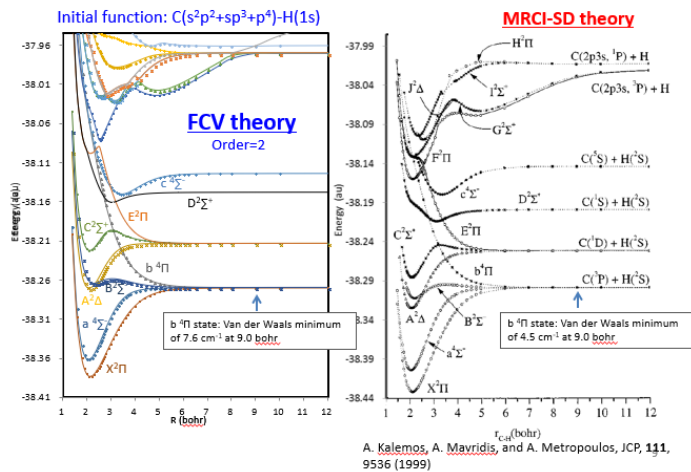


Table. Total Energy of CH molecule

	<b>X<sup>2</sup>Π state</b> (R=1.120 Å)		<b>a<sup>4</sup>Σ state</b> (R=1.111 Å)	
	Total Energy (au)	ΔE (kcal/mol)	Total Energy (au)	ΔE (kcal/mol)
<b>FC-CFT-V (n=0)</b>	-38.196 395	177.22	-38.199 555	158.12
<b>FC-CFT-V (n=1)</b>	-38.310 655	105.57	-38.295 753	97.79
<b>FC-CFT-V (n=2)</b>	-38.382 956	60.23	-38.361 116	56.80
<b>FC-CFT exact</b>	<b>-38.477 684</b>	<b>0.825</b>	<b>-38.450 754</b>	<b>0.593</b>
<b>MRCI-SD</b>	-38.421 7	35.93	-38.394 2	36.06
<b>Estimated Exact</b>	-38.479		-38.451 7	



## 線形応答関数を用いた固体表面シミュレーションのための スラブモデリング法の理論的研究

大阪大院・理<sup>1</sup>, 産総研・電池技術<sup>2</sup>

○丸山 智大<sup>1</sup>, 大成 仁太<sup>1</sup>, 多田 幸平<sup>2</sup>, 川上 貴資<sup>1</sup>, 山中 秀介<sup>1</sup>, 奥村 光隆<sup>1</sup>

### Theoretical study on slab modeling methods for solid surface simulation based on linear response function

○Tomohiro Maruyama<sup>1</sup>, Jinta Ohnari<sup>1</sup>, Kohei Tada<sup>2</sup>,  
Takasi Kawakami<sup>1</sup>, Shusuke Yamanaka<sup>1</sup>, Mitsutaka Okumura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Osaka Univ.

<sup>2</sup> Research Institute of Electrochemical Energy, AIST

#### 【Abstract】

Today, the slab model is often used when simulating solid surfaces. This model consists of a vacuum layer and a solid layer, but there is no systematic way to determine the thickness of the solid layer to obtain the reliable computational results.

In this study, we considered to determine the layer thickness by using the linear response function. We implemented a program to calculate the linear response function in the periodic system. Using the program, we calculated the linear response function of the slab model of alkaline earth metal oxides for several layer thicknesses. As a result, there was correlation between the linear response function and the desorption energy of oxygen.

In the future, by calculating the linear response function for various systems, we are going to examine the universality of this result in order to construct a systematic layer thickness determination scheme of the slab model using the linear response function.

#### 【序】

現在、固体表面のシミュレーションを行う際にスラブモデルが多く用いられる。このモデルは真空層と固体の層で構成される。しかし、信頼できる計算結果を得るために十分な固体の層の厚さを決定するためには、複数の層厚に関してそれぞれ吸着エネルギーまたは、脱離エネルギーを計算する必要がある。この方法では余分に系を計算する必要があり、また吸着、脱離エネルギーは層厚を増やした際の収束性が悪く、層厚判定が困難な場合が存在する。

この問題点に対して、線形応答関数を用いてアプローチすることを考えた。線形応答関数は二点間の分子構造を反映した相互作用の伝播の度合いを表現することができることが知られている[1],[2]。

#### 【方法 (実験・理論)】

分子系における線形応答関数は参考文献[3]などで定式化されている。しかし、周期系においては固有状態がバンド構造を持ち、この式を適用することができない。そこで、周期系に適用できる表式に修正した。(式 1)

$$\left(\frac{\delta\rho(\vec{x})}{\delta v(\vec{y})}\right) = -2 \int \sum_{\vec{k},i}^{\text{占有}} \int \sum_{\vec{k}',a}^{\text{非占有}} \frac{\psi_{\vec{k},i}^*(\vec{x})\psi_{\vec{k}',a}(\vec{x})\psi_{\vec{k}',a}^*(\vec{y})\psi_{\vec{k},i}(\vec{y})}{\epsilon_{\vec{k}',a} - \epsilon_{\vec{k},i}} d\vec{k}'d\vec{k} + \text{c.c.} \quad (1)$$

$\psi_{\vec{k},i}, \epsilon_{\vec{k},i}$  はそれぞれ固有関数と固有エネルギーである。この式は位置  $\vec{y}$  に加えた摂動が位置  $\vec{x}$  に伝播する度合いを表している。そして、量子化学計算プログラム VASP による計算結果から線形応答関数(式 1)を計算するプログラムを実装した。

## 【結果・考察】

具体的な系としてアルカリ土類金属の酸化物(MgO,CaO,SrO,BaO)のスラブモデル(層厚は2層から6層)に関して酸素の脱離エネルギーと線形応答関数を計算した。ただし式1は6変数関数であり可視化が困難であるので式2を計算した。

$$f(x_3) = \int dx_1 dx_2 \left| \int dy_1 dy_2 \left( \frac{\delta \rho(x_1, x_2, x_3)}{\delta v(y_1, y_2, 0)} \right) \right| \quad (2)$$

ここで $(x_1, x_2)$ ,  $(y_1, y_2)$ の向きはスラブの面の水平方向であり、 $x_3$ の向きは面の垂直方向である。ただし、 $x_3=0$ が表面で表面から底面の方向が正である。この式はスラブの表面に加えた摂動が深さ $x_3$ の面上の各点に与える影響の総和を表している。Fig. 1.は各物質の各層における吸着エネルギーと6層の吸着エネルギーの差の絶対値を描画したものである。また、Fig. 2.はMgOの各層について式2を描画したものである。グラフ内の縦棒は各モデルの底面の座標を表している。Fig. 2.より、線形応答関数は、スラブの表面に加えた摂動の影響が底面に近づくにつれて減少していくことを表現する。

さらに、各物質の各層厚について $f(x_3)$ を底面一層分の領域で積分したものをFig. 3.に示す。Fig. 1,3のように吸着エネルギーの収束と線形応答関数の収束には同じ傾向があることが分かった。それぞれの物質の各層厚における吸着エネルギーと底面での線形応答関数の積分値の相関係数は0.94となり、強い正の相関があることが分かった。

今後は、様々な系に関して線形応答関数を計算することにより今回の結果の普遍性を示すとともに、線形応答関数を用いた体系的なスラブモデルの層厚決定スキームを構築する。

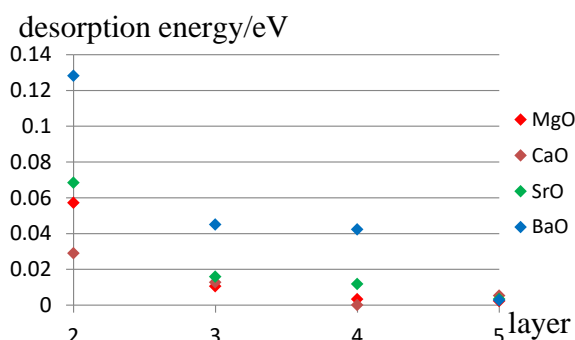


Fig. 1. desorption energy vs. number of layer

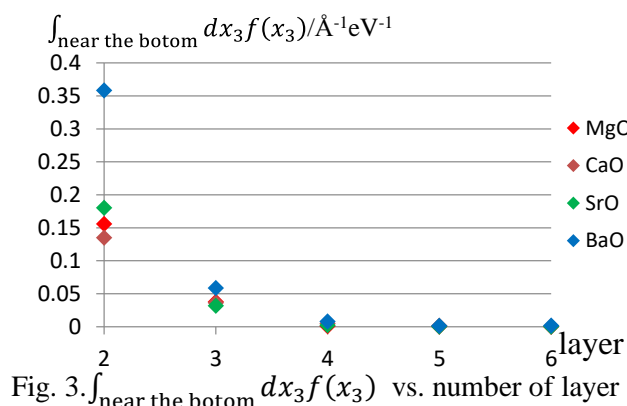


Fig. 3.  $\int_{\text{near the botom}} dx_3 f(x_3)$  vs. number of layer

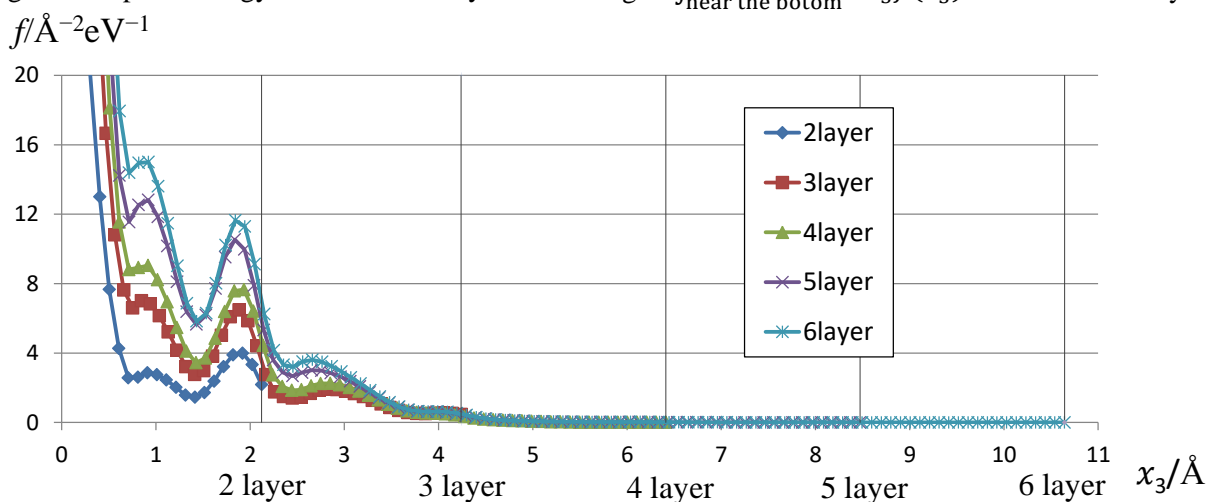


Fig. 2.  $f$  of MgO vs.  $x_3$

## 【参考文献】

- [1] Koki Ueda et al. Int. J. Quantum Chem. 113,336(2013)
- [2] Yuki Mitsuta et al. Molecules, 19(9), 13358-13373(2014)
- [3] Paul Geerlings et al. Chem.Soc.Rev., 43, 4989-5008(2014)

2E06

## テトラフェニルエチレンの凝集誘起発光についての理論的研究

千葉工大 ○山本典史

### Theoretical Study on the Aggregation Induced Emission of Tetraphenylethylene

○Norifumi Yamamoto

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,  
Chiba Institute of Technology, Japan*

#### Abstract

The aggregation induced emission (AIE) of tetraphenylethylene (TPE) was studied theoretically. The TPE has been known to exhibit the AIE, which is non-emissive in dilute solutions but becomes highly emissive in solid or aggregated state. In this study, the AIE mechanism of TPE was investigated by using electronic structure calculations, together with molecular dynamics (MD) simulations. The results of electronic structure calculations showed that potential energies of TPE for electronic ground ( $S_0$ ) and first excited ( $S_1$ ) states are degenerated at a conformation with the twist angle of  $90^\circ$  around its ethylenic C=C bond, which can lead the fluorescence quenching of this molecule in dilute solutions. The results of MD simulations revealed that the TPE in aggregated state tends to assemble in close contact, where the ethylenic C=C bond rotation is markedly restricted, preventing the fluorescence quenching via the  $S_0/S_1$  conical intersection; the TPE in THF solution, however, proceeds the barrierless non-radiative transition. These results gave a clear picture of the AIE mechanism of TPE.

#### ■ 序論

テトラフェニルエチレン TPE は凝集誘起発光 (Aggregation Induced Emission; AIE) を示す蛍光色素であり, 希薄溶液中に分散した状態での蛍光量子収率 ( $\Phi_f$ ) 値は 0.0024 であるが, 凝集して微粒子や結晶になると  $\Phi_f$  値は 0.49 まで増大する [1]. この TPE が示す AIE については, 従来, 分散状態では 4 つのフェニル基部位の分子内回転運動により光励起エネルギーを無輻射失活するが, 凝集状態では周囲分子との相互作用によりフェニル基の回転運動が大幅に抑制されるためにこの無輻射経路が阻害されて発光すると考えられてきた. しかし最近, TPE と同様に AIE を示すシアノスチルベン誘導体 CN-MBE において, ethylenic C=C 結合の分子内回転運動が AIE で重要な役割を果たすことが理論的研究によって明らかになっている [2].

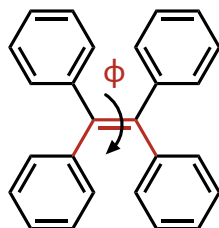


Figure 1. Chemical structures of TPE

本研究では TPE が示す構造依存的な AIE の分子機構について, 電子状態計算及び分子動力学 (MD) 計算による理論的解析に取り組んだ.

## ■ 方法

TPE の電子状態はスピン反転時間依存密度汎関数 (SF-TD-DFT) 法により解析した。汎関数は BHHLYP, 基底関数は 6-31G(d)を用いた。プログラムには GAMESS を使用した。THF 溶液中及び凝集状態における TPE のふるまいを MD 計算により解析した。CN-MBE の分子力場は OPLS-UA 力場をもとに SF-TD-DFT 計算で得られたデータでフィッティングした。プログラムには GROMACS 2016.4 と PLUMED 2.4 を使用した。

## ■ 結果・考察

MD シミュレーションの結果から, TPE の ethylenic C=C 結合部位が回転するときの自由エネルギー変化を解析した。TPE の THF 溶液中における自由エネルギー変化を Fig. 2 に示す。この図から, 光照射後, 垂直励起した  $S_1$  ポテンシャルエネルギー曲面の地点 ( $\phi = 0$  or  $180$  度) からバリアレスで  $S_0/S_1$  交差点へと速やかに緩和することが分かる。したがって, THF 溶液中において TPE が発光しない原因は, ethylenic C=C 結合部位の回転運動が起こることによってポテンシャル曲面の  $S_0/S_1$  交差点に到達することが可能であり, この交差点を経て無輻射で基底状態に構造緩和するためであることが明らかになった。

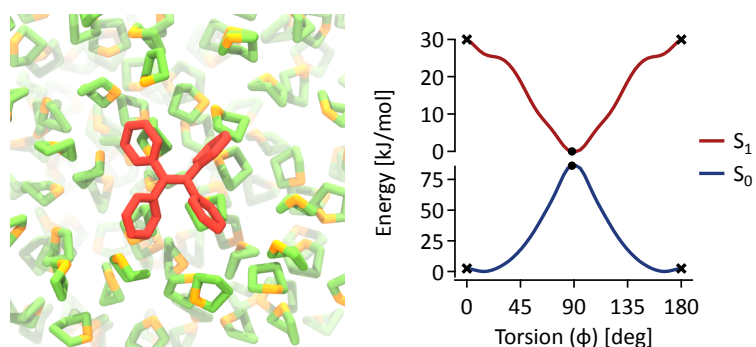


Figure 2. Snapshot picture and free-energy profile of TPE in THF solution

凝集状態における TPE の自由エネルギー変化を Fig. 3 に示す。この図から, TPE を光励起した直後は  $\phi = 0$  or  $180$  度となる構造となっているが, 凝集体中でこの分子がねじれようとする周囲の分子が障壁となるので, これらを押しよけて ethylenic C=C 結合部分が回転するには大きなエネルギーが必要となることが分かった。このように, 凝集体中では光励起後, 分子構造の変化 (ethylenic C=C 結合部分の回転) を経て  $S_0/S_1$  交差点に至る無輻射経路がエネルギー的に著しく不利になっているために強い発光を示すことが明らかになった。

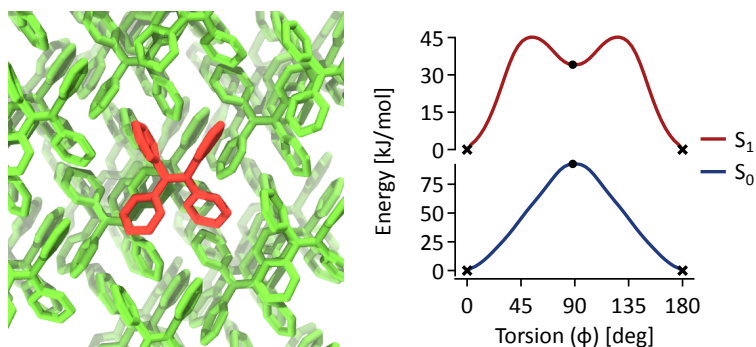


Figure 3. Snapshot picture and free-energy profile of TPE in aggregated state

[1] Zhao, Z., et al, *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, p. 23726 (2012)

[2] Yamamoto, N., *J. Phys. Chem. C*, Vol. 122, p. 12434 (2018)

## Describing excited states in solution by combining multi-reference perturbation theory with the RISM approach for analyzing bio-imaging probes

○Ryosuke Shimizu<sup>1</sup>, Takeshi Yanai<sup>1,2,3</sup>, Yuki Kurashige<sup>4</sup>, Daisuke Yokogawa<sup>5</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, Japan*

<sup>2</sup> *Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University, Japan*

<sup>3</sup> *Japan Science and Technology Agency, PRESTO, Japan*

<sup>4</sup> *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan*

<sup>5</sup> *Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan*

**[Abstract]** Molecules with fluorescence in the “second near-infrared window” (1000-1700 nm) have recently captured attention for improving the performance of bio-imaging, yet are underexplored. Theoretical studies hold a valuable role in accelerating the development of these potential bio-imaging probes by providing information of the excitation; however, high-accuracy determination of state energies is required for meaningful analyses with the energy range being very narrow. Furthermore, these molecules are generally handled in solution, hence consideration of the solvation effect is also essential upon computation. Conventional methods such as PCM-TD-DFT were unable to describe these systems yielding results far from experimental data. Here, we have developed a new method to enable the theoretical analysis of these molecules by combining a solvation theory of a statistical mechanical approach (RISM) and a multi-reference perturbation theory (CASPT2) with the extension of the density matrix renormalization group (DMRG) reference states and have obtained results of higher accuracy.

**[Introduction]** Advances in bio-imaging have been facilitated by the development of new fluorescent molecules. Recently, fluorescence in the so-called “second near-infrared (NIR) window,” approximately 1000-1700 nm, have captured attention acquiring higher permeability, yet are underexplored. The difficulty of handling excited states experimentally gives theoretical approaches a vital role in accelerating the development of these molecules by providing information of the excitation. The challenge is that the photochemical properties lie in a narrow energy range requiring highly accurate calculations for meaningful analyses. Additionally, these molecules are generally handled in solution, hence consideration of the solvation effect is also essential. Earlier studies showed that the desired accuracy is not provided by widely used methods such as PCM-TD-DFT. To enable the theoretical study of the molecules of interest, we have developed a new method by employing the complete active space second-order perturbation theory (CASPT2) and the reference interaction site model (RISM) with the extension of the density matrix renormalization group (DMRG) reference states.

**[Methods]** The Helmholtz free energy of the solute in solution computed by the CASPT2 method was defined as,

$$\mathcal{A} \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + E_2 + \Delta\mu,$$

where the operator  $\hat{H}$  is the Hamiltonian defined in the gas phase,  $\Psi$  is the CAS reference function determined by a complete active space self-consistent field method (CASSCF) calculation,  $E_2$  is the second-order energy from a CASPT2 calculation, and  $\Delta\mu$  is the solvation free energy obtained from RISM-SCF-SEDD [1].  $\Psi$  is determined with the following solvated Hamiltonian,

$$\hat{H}^{\text{solv}} \equiv \hat{H} + \sum_{pq} \mathbf{V}^t [\boldsymbol{\Xi} + (m-1)\boldsymbol{\Gamma}]^{-1} \mathbf{R}'_{pq} a_p^\dagger a_q.$$

$V_i$  is the electrostatic potential on the  $i$ -th solute site induced by the solvation structure,  $a_p^\dagger$  and  $a_q$  are the creation and annihilation operators respectively, and the remaining matrices are as defined in previous work [1].

Limitations to the size of the active space in CAS calculations have been eased by employing the DMRG. The DMRG method projects the wavefunction onto the special entanglement structure existing in low-energy physical quantum states. This results in a contracted product of tensors, and the tensorial objects are optimized variationally by repetitive diagonalization of the Hamiltonian in the renormalized basis [2]. For usage of the DMRG with the RISM-CASPT2 method, the reference wavefunction is simply replaced by the active-space DMRG wavefunction  $|\Psi_{\text{DMRG}}\rangle$ ; this is denoted as the RISM-DMRG-CASPT2 method [3].

**[Results and Discussion]** The newly developed method was assessed by calculating the molecules given in Scheme 1. MQZ was selected as a molecule with high solvatochromism in absorption, and CY3 and ICG were selected as molecules with long  $\pi$ -conjugated systems. The calculated absorption energies of MQZ in dimethyl sulfoxide (DMSO), acetonitrile (ACN), methanol (MET), and water (WAT) are summarized in Table 1. Results show that the newly developed method successfully illustrated the solvatochromism in absorption and reproduced the experimental values with errors within 0.2 eV.

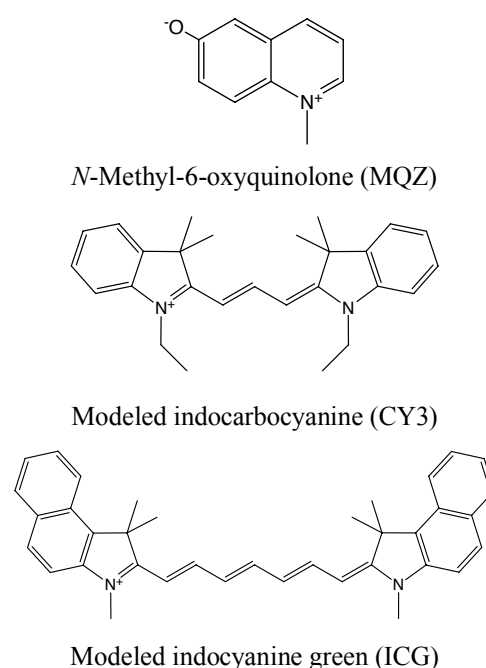
The error in calculated absorption energies relative to experimental values of CY3 and ICG are summarized in Figure 1. With the TD-DFT based methods, errors were approximately 0.65 eV. This exceeds the range of interest, the “second NIR window,” which only spans for 0.5 eV. Our method succeeded in reducing the error to within 0.2 eV which seems to be sufficient for the analysis of these systems. Furthermore, the active spaces of CY3 and ICG were  $(20e, 19o)$  and  $(32e, 31o)$  which cannot be handled with the conventional CASSCF/CASPT2 methods, illustrating the high applicability of RISM-CASPT2 together with the DMRG.

**Table 1.** Absorption energies of MQZ in various solutions [eV].

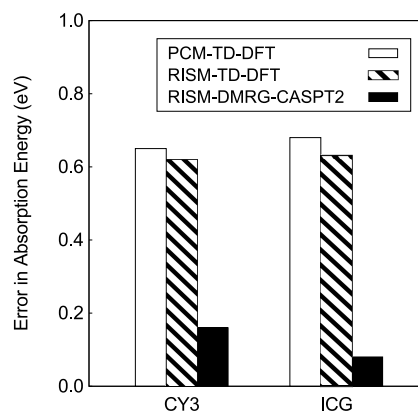
	DMSO	ACN	MET	WAT
RISM-CASPT2	2.38	2.38	2.73	3.21
Exp.	2.44	2.45	2.88	3.03

## [References]

- [1] D. Yokogawa, *Chem. Phys. Lett.* **587**, 113 (2013).  
 [2] T. Yanai *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.* **115**, 283 (2015).  
 [3] R. Y. Shimizu, T. Yanai, Y. Kurashige, D. Yokogawa, *submitted*.



**Scheme 1.** Target molecules.



**Figure 1.** Error in calculated absorption energies of CY3 and ICG compared to experimental values.

## 複雑系に有効な surface hopping 法の開発と 光駆動分子モーターへの適用

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>名大院理, <sup>3</sup>京大福井センター, <sup>4</sup>東北大多元研  
○菅野 学<sup>1</sup>, 高橋みなみ<sup>2</sup>, 花崎浩太<sup>3</sup>, 原田宣之<sup>4</sup>, 河野裕彦<sup>1</sup>

### Application of a novel surface hopping method for complex systems to light-driven molecular motors

○Manabu Kanno<sup>1</sup>, Minami Takahashi<sup>2</sup>, Kota Hanasaki<sup>3</sup>, Nobuyuki Harada<sup>4</sup>, Hirohiko Kono<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University, Japan

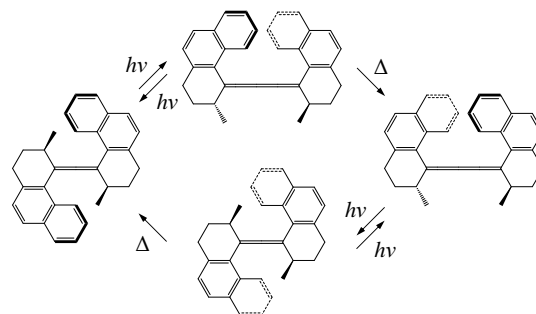
<sup>3</sup> Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

<sup>4</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** The surface hopping method is a general methodology for nonadiabatic molecular dynamics simulations. It allows trajectories running on an adiabatic potential surface to hop onto another surface (nonadiabatic transition) according to a transition probability and therefore takes into account the behavior of branching trajectories. A recent novel surface hopping method uses a practical multidimensional extension of the Zhu-Nakamura theory, which provides a complete solution of the one-dimensional linear curve crossing problem. This method is free from the calculation of nonadiabatic couplings with high computational costs and thereby applicable to large complex systems. However, the method leads to inaccurate solutions in some cases. We invented a way of overcoming the defect of the method and applied it to the investigations of the photoisomerization dynamics in azobenzene and in a novel light-driven molecular motor whose rotational mechanism is yet to be known. The results obtained for the molecular motor suggest a rapid trans-to-cis isomerization pathway on picosecond timescales.

**【序】** 複数の電子状態が関与する光化学反応において、非断熱遷移は反応の分岐比を左右する重要な量子効果である。2016年ノーベル化学賞を受賞した分子モーター (Fig. 1) は光異性化を利用して一方向回転を実現させたが、このような光反応の機構を探る上で非断熱遷移の考慮は欠かせない。非断熱分子動力学の代表的な計算法として surface hopping 法がある。これは断熱ポテンシャル曲面を走る古典トラジェクトリに遷移確率を与えて他の断熱ポテンシャル曲面へのホップ (遷移) を起こすことで波動関数の分岐を再現する手法である。近年、surface hopping 法に一次元非断熱問題の完全解である Zhu-Nakamura 理論を多次元に拡張して取り入れることで、通常必要な計算コストの大きい電子状態間非断熱結合の評価を不要にした方法が提案された[2]。この方法は複雑系の非断熱動力学計算を可能にしたが、ポテンシャル形状によっては遷移確率の評価を誤る場合がある。

そこで、我々はこの問題を克服した改良法を開発した[3]。本研究では、まず従来法



**Fig. 1.** First light-driven unidirectional molecular motor reported by Koumura *et al.* [1].

が実験結果を再現することが報告されているアゾベンゼン光異性化反応[2]に改良法を適用し、その実用性を確かめた。続いて、Fig. 1 の二重結合で繋がった 6 員環を 5 員環に置き換えた分子モーター（立体障害が小さく高速回転することが報告されている[4,5]）に改良法を適用し、回転の初期段階である光異性化の機構の理解を試みた。

**【理論】** 従来法では遷移確率の評価に必要な透熱ポテンシャル勾配を断熱勾配の線形補間から見積もっており、Fig. 2 のように断熱ポテンシャルが滑らかで時間ステップが小さいときには誤った結果を与えてしまう。一方、改良法における透熱勾配の推定は、断熱勾配の時間微分に基づき断熱ポテンシャルの曲率を考慮する。これにより勾配を誤って擬交差を見落とすことなく、従来法より信頼性の高い計算が可能である。

**【結果】** アゾベンゼンの分子動力学計算では、電子基底状態  $S_0$  の振動基底状態に対応する Wigner 分布からトラジェクトリの初期条件を生成し、 $S_1$  へ垂直励起させた。電子状態計算には CASSCF(6,6)/6-31G を用い、 $S_0$  と  $S_1$  のエネルギー差が 1.6 eV を下回ったら遷移確率を乱数と比較してホップの判断を行った。従来法と改良法によるシス-トランス光異性化の量子収率はそれぞれ 0.48 と 0.49、励起寿命は 40.05 fs と 39.66 fs であり、よく一致している。

次に、改良法を Fig. 3 の分子モーターのトランス-シス光異性化に適用した。この過程は光照射後 30 秒程で光平衡に達することが分かっているが、その機構は未解明である。電子状態計算には時間依存 DFTB 法[6]を用いた。異性化した典型的なトラジェクトリを Fig. 4 に示す。 $S_1$  へ励起してから 3.62 ps 後に  $S_0$  へ緩和し、それに伴って Fig. 3 の矢印方向へ回転してトランス体からシス体へ変化していく。この結果は、光照射開始から数 ps 程度という短い時間でトランス-シス異性化が起こる経路が存在することを示唆している。

### 【参考文献】

- [1] N. Koumura *et al.*, *Nature* **401**, 152 (1999). [2] L. Yu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 25883 (2014).  
 [3] K. Hanasaki, M. Kanno, T. A. Niehaus, and H. Kono, *J. Chem. Phys.* (submitted).  
 [4] T. Fujita, S. Kuwahara, and N. Harada, *Eur. J. Org. Chem.*, 4533 (2005).  
 [5] S. Kuwahara, T. Fujita, and N. Harada, *Eur. J. Org. Chem.*, 4544 (2005).  
 [6] T. A. Niehaus *et al.*, *Phys. Rev. B* **63**, 085108 (2001).

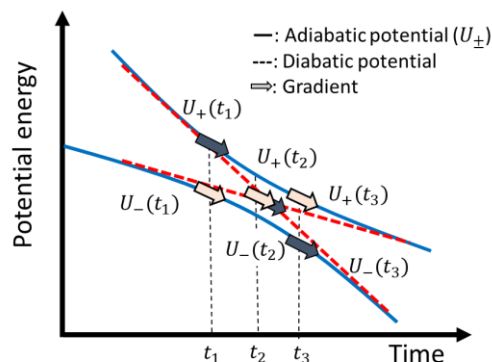


Fig. 2. Unsuccessful application case of the method developed in Ref. 2.

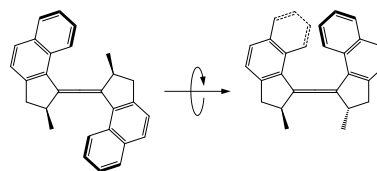


Fig. 3. Isomerization (trans to cis) of a novel molecular motor with two five-membered rings linked by a double bond.

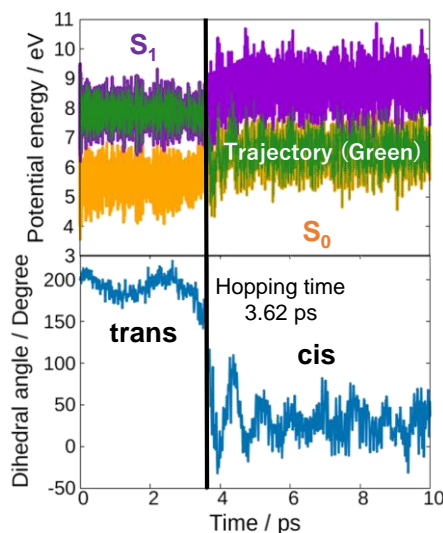


Fig. 4. Temporal change in the potential energy and dihedral angle of the molecular motor in Fig. 3 for a typical isomerized trajectory.