

MS-CASPT2 による遷移モーメントの補正

: アズレンの例

(三菱化学科学技術研究センターJST-CREST) ○村上明德、小林高雄、
中村振一郎、(九大院理工) 三好永作

序) 励起状態を計算するのに、CASSCF法はエネルギー微分を解析的に計算できる利点から広く用いられている。励起エネルギーを定量的に求めるには、2次摂動による補正(CASPT2, MRSD-CI, MR-CC)が必要なことが知られている。MS-CASPT2法は、MRSD-CI法に比べて計算量が少なく大きな系に適用できる。しかし、エネルギー以外の物理量まで拡張されている例は少ない。

アズレンは名前の由来する可視部の吸収が弱く、紫外部の吸収が極端に大きい。しかし、我々の以前の計算は、励起エネルギーをCASPT2法で求めたが、遷移モーメントはCASSCFレベルにとどまった。結果として、励起エネルギーは実測に近いが、振動子強度は実測から大きくずれた[1]。ここでは、CASSCF法の高次の解を含めたMS-CASPT2法とそれを用いて補正した振動子強度の結果を報告する。

計算方法)

アズレンの基底状態の構造はC_{2v}対称性に制限したCASSCF(10,10)/6-31G*法で求めた。(アズレンの基底状態は対称形と非対称形の議論があるが、電子相関を入れた計算では対称形が安定である[1])。active spaceは10個のπ電子を10個のπ軌道にばらまく、いわゆるvalence full型を用いた。垂直励起エネルギーは、CASSCF法の高次解を利用したMS-CASPT2法で求めた。遷移モーメントは、CASSCF法の波動関数間を用いるCASSI法によりCASSCFレベルの遷移モーメント(μ_{CAS})を求めた。利用したプログラムはMOLCAS6を利用した。CASSCFレベルの遷移モーメント(μ_{CAS})をMS-CASPT2法の結果を用いて以下のように補正した。

MS-CASPT2法の結果はsingle state CASPT2法(2次摂動と呼ぶ)の線形結合で表される。

$$\phi^{MS-CASPT2} = \sum c_i \phi_i^{CASPT2}$$

遷移モーメントの式に代入すると

$$\langle \phi_{gs} | \mathbf{r} | \phi_{ex} \rangle = \langle \sum c_i \phi_i^{gs,CASPT2} | \mathbf{r} | \sum c_j \phi_j^{ex,CASPT2} \rangle$$

遷移確率 $\langle \phi_i^{gs,CASPT2} | \mathbf{r} | \phi_j^{ex,CASPT2} \rangle$ を $\langle \phi_i^{gs,CAS} | \mathbf{r} | \phi_j^{ex,CASP} \rangle$ で近似して

$$\langle \phi_{gs} | \mathbf{r} | \phi_{ex} \rangle \sim \sum c_i c_j \langle \phi_i^{gs,CAS} | \mathbf{r} | \phi_j^{ex,CAS} \rangle$$

MR-CI法で計算される参照関数(Reference)の回転を考慮することができるが、2次摂動は入らない。

結果)

20番目の高次解を用いたMS-CASPT2法の結果から、A₁状態は8番目、B₂状態は7番目までで平均化したCASSCF法の結果を利用したMS-CASPT2法の結果を表1に示す。2-A₁状態と3-A₁

状態に CASSCF の 4、7、8 番目の解からの 2 次摂動が混合しているのがわかる。すぐ上の解だけでなく、7 番目とか 8 番目の高次解も関与するのは意外であった。3-A₁ 状態などは、CASSCF の 3 番目からの 2 次摂動の係数が 0.5 を切り、はっきりとした”intruder state”ではないが、CASSCF の波動関数だと片手落ちの表現になる。

表 1 MS-CASPT2 の展開係数

CAS _{sol} #	1-A1	2-A1	3-A1	1-B2	2-B2
1	0.96	0.04	0.14	0.95	-0.29
2	-0.01	0.83	-0.10	0.19	0.83
3	-0.06	-0.09	0.47	0.00	-0.01
4	0.12	-0.42	-0.37	-0.14	-0.30
5	-0.06	0.05	-0.20	-0.10	-0.15
6	-0.20	0.17	0.30	0.12	0.27
7	0.11	0.24	-0.58	-0.13	-0.21
8	0.12	0.17	0.39		

表 2 に A₁ 状態の主要電子配置を示す。MS-CASPT2 法では、CASSCF の 7 番目とか 8 番目の高次解が影響し、CASSCF 法では分散し多電子励起が関与していた 3-A₁ 状態がほぼ 2 個の 1 電子励起の和で表現された。B₂ 状態も MS-CASPT2 の結果も似た傾向があった。a₁ 規約表現の HOMO を a、LUMO を a*、b₁ 規約表現の HOMO を b、LUMO を b* と表すと、2-A₁ 状態は $\phi(a \rightarrow a^*) - \phi(b \rightarrow b^*)$ 、3-A₁ 状態は $\phi(a \rightarrow a^*) + \phi(b \rightarrow b^*)$ (表 2)、1-B₁ 状態は $\phi(b \rightarrow a^*)$ 、2-B₁ 状態は $\phi(b \rightarrow a^*)$ とポルフィリンで有名な 4 軌道モデルで表現される。MS-CASPT2 法で波動関数の性格が変わったことに伴う補正を行なうと、特に 3-A₁ 状態の振動子強度が大きく変わった (表 3)。

表 2 A₁ 状態の主要電子配置 (0.2 以上の係数)

State	CASSCF			MS-CASPT2		
	1-A1	2-A1	3-A1	1-A1	2-A1	3-A1
GS	0.85			0.92		
a → a*		-0.43	0.10		-0.62	0.60
b → b*		0.46	0.22		0.64	0.56
a' → a*		-0.22	0.41			
b' → b*		-0.27				
a ² → a* ²		-0.25				
b ² → a* ²			-0.37			
a → a'			-0.21			

表 3 垂直励起エネルギーと振動子強度

State	Excitation	energy	参考 0-0 遷移 [eV]	Oscillator strength CASSCF	strength MS- CASPT2	Obs
	CASSCF [eV]	MS-CASPT2 [eV]				
1-B1	1.92	2.26	(1.78)	0.003	0.035	0.009
2-A1	4.38	3.48	(3.56)	0.002	0.011	0.080
2-B1	4.56	4.37	(4.33)	0.014	0.115	
3-A1	5.43	4.36	(4.40)	0.067	0.215	1.100

謝辞 JST-CREST に感謝する。

参考文献

1. Murakami A, Kobayashi T, Goldberg A and Nakamura S, J. Chem. Phys. 120, 1245, (2004)