

DMRG-CASPT2 によるナフタレン二量体の励起状態計算

○白井 聡一,¹ 倉重 佑輝,^{2,3} 柳井 毅²¹豊田中研, ²分子研, ³JST-PRESTO

shirai@mosk.tytlabs.co.jp

【緒言】 芳香族励起二量体 (aromatic excimer) は、励起された芳香族分子が基底状態にある同種の分子と形成する二量体であり、単量体に比べて大幅に長波長かつ幅広い蛍光等の特異な性質を示すことから、光化学・光物理の分野における興味深い研究対象となっている。ナフタレン励起二量体の電子状態は、実験および半経験的手法による解析の結果、単量体の L_a 励起状態 (主配置: HOMO→LUMO 一電子励起) 由来と考えられている。それに対し、単量体の S_1 は HOMO-1→LUMO および HOMO→LUMO+1 を主配置とする L_b 励起状態であり、 L_a は S_2 に対応する。よって、励起二量体形成の過程における L_a , L_b の準位の逆転が示唆されるが、多配置性の異なる両状態をバランスよく記述することの困難のため、 L_a - L_b の逆転を再現し、かつ吸収・蛍光エネルギー等を高精度に計算できた例は、知りうる限りまだ無い。そこで本研究では、大規模な参照空間を扱える DMRG-CASPT2 法を用い、ナフタレン二量体の励起状態を計算した[1]。

【計算の詳細】 構造を最適化したナフタレン単量体をずれなく重ねて二量体のモデルとし、分子間距離 $r(R-R)=2.7-10.0$ Å の基底状態 S_0 ・励起状態 S_1 , S_2 のポテンシャルエネルギーカーブを DMRG-CASPT2 法により計算した。参照空間は 20π 電子 20π 軌道より構成した (CAS($20\pi e$, $20\pi o$))。より小規模な CAS を用いた CASPT2 および主な単参照理論による計算も行った。

【結果および考察】 DMRG-CASPT2 法による計算 (Fig. 1) では、 $r(R-R)$ の長い領域において L_b 由来の励起状態 (Δ) が L_a 由来 (\blacktriangle) より準位が低い。それに対し、平衡分子間距離 r_e 付近では準位が逆転し、 L_a 由来の方が低い。すなわち、励起二量体の電子状態は L_a 由来であることが示唆され、従来の解析と整合する。一方、CAS($8\pi e$, $8\pi o$) を参照とする CASPT2 計算では、 L_b 由来状態 (Δ) の大幅な過小評価により、 L_a - L_b 逆転自体が見られない (Fig. 2(a))。CAS($12\pi e$, $12\pi o$) では、 $r(R-R)$ の長い領域で L_a , L_b のカーブがほぼ重なるなど、両状態をバランスよく記述できない (Fig. 2(b))。EOM-CCSD, CIS(D) 計算でも L_a - L_b 逆転は予測されない (Fig. 2(c)(d))。よって、 L_a - L_b 逆転を再現し、かつ吸収・蛍光エネルギー等の分光学的定数を高精度に求めるには、大規模な配置空間を参照とする多参照理論による計算が必要と考えられる。

【結論】 CAS($20\pi e$, $20\pi o$) を参照とする DMRG-CASPT2 計算により、ナフタレン励起二量体形成に伴う L_a - L_b 逆転を初めて非経験的に予測した。

[1] Shirai, S.; Kurashige, Y.; Yanai, T. *J. Chem. Theory Comput.* DOI: 10.1021/acs.jctc.6b00210.

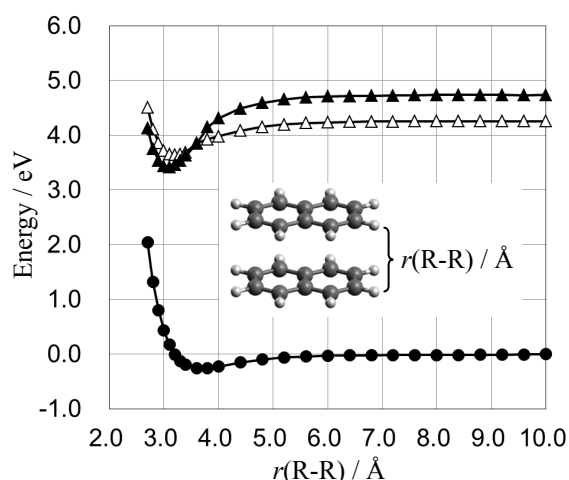


Figure 1. DMRG-CASPT2 potential energy curves of the ground state (●), L_b -derived (Δ) and L_a -derived states (\blacktriangle) of the naphthalene dimer using cc-pVTZ.

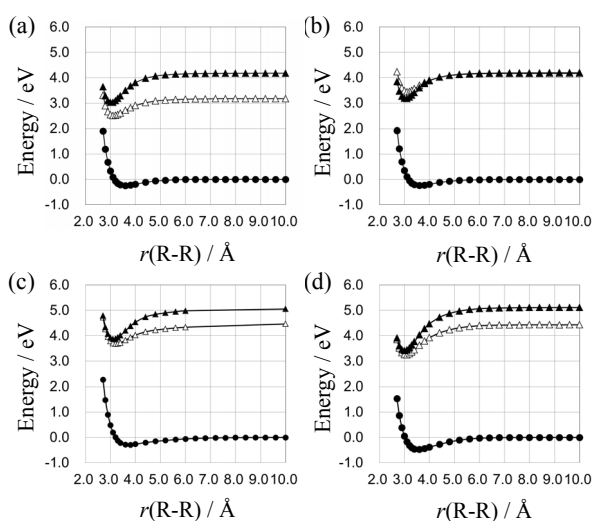


Figure 2. Calculated potential energy curves of the ground state (●), L_b -derived (Δ) and L_a -derived (\blacktriangle) excited states of the naphthalene dimer: (a) CASPT2 with CAS($8\pi e$, $8\pi o$)/cc-pVDZ, (b) CASPT2 with CAS($12\pi e$, $12\pi o$)/cc-pVDZ, (c) EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ and (d) CIS(D)/aug-cc-pVTZ.