

第九章 電子激發態與 UV/VIS 光譜計算

(1) 電子激發態

在傳統量子化學計算中，大部分都著重在電子基態 (electronic ground state) 下分子的性質，但如果要以理論研究光化學反應或者分子(材料)的各種光學、光譜性質，電子激發態的計算則是必須的。一般而言，電子激發態的預測與模擬要比基態來的困難，主要原因如下：(a) 由於基態是最低能量狀態，可以運用的理論方法比較多也比較直接 (b) 激發態幾乎有無限多個，每一種物理性質或化學反應牽涉到的激發態並不一樣，而且許多激發態的能量非常接近 (c) 每一種激發態的價電子分佈都不大一樣，且與基態的差別可能很大，不容易由一般的化學觀念預測 (d) 目前常用的基底函數以及理論方法大部分都是為電子基態所設計，不一定可適用於激發態的計算。雖然如此，由於研究以及應用上的需要，激發態的模擬近年來愈來愈受到重視，在本章中我們將簡單的介紹電子激發態計算的基本理論與技巧以及目前最常被使用的幾種理論方法。

從薛丁格方程式來看，在 Born-Oppenheimer 假設下所有能階與其波函數皆為電子 Hamiltonian 之 eigenvalues 與 eigenfunctions：

$$\begin{aligned}\hat{H}_{ele} &= \hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \\ \hat{H}_{ele} \psi_{n,ele} &= E_{n,ele} \psi_{n,ele}\end{aligned}\tag{1}$$

一般在基態計算時常只考慮 $n = 0$ (ground state) 的解，其實對所有解而言，所需要面對的方程式是一樣的，理論上其他的解也應該可以被算出來，但因為除了單電子系統外，解析解無法求得，因此在使用近似法或數值法時要注意量子力學假設中一些嚴格的限制。比如說激發態的波函數必須和基態為 orthogonal，或是說所有不同能量的波函數都必須互為 orthogonal。同時，也如基態波函數一樣，波函數必須為 antisymmetric，且最好是

total spin squared S^2 的 eigenfunction。激發態另一個複雜度是常需要考慮不同的電子自旋 multiplicity ($2S+1$)；雖然在基態中大部分(不含過渡金屬)偶數電子的小分子都是 singlet，大部分奇數電子的小分子都是 doublet，在激發態中的能量順序與 multiplicity 的關係卻通常沒有一定的規則。

(1) 原子的 term symbols 與激發態

原子為球型對稱，因此波函數是 L^2 的 eigenfunctions

$$\hat{L}^2 \psi_{atom} = L(L+1)\hbar^2 \psi_{atom} \quad (2)$$

當然，波函數也需為 S^2 的 eigenfunctions

$$\hat{S}^2 \psi_{atom} = S(S+1)\hbar^2 \psi_{atom} \quad (3)$$

因此每一個態都有其對應的 L, S 值。當 $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ 時分別稱其 angular momentum state 為 S, P, D, F, ... states 等；當 $S = 0, 1/2, 1, 3/2$ 時分別稱其 spin multiplicity 為 singlet, doublet, triplet, quartet 等。表示方法 (term symbol) 通常寫成

$$\text{term symbol} = {}^{2S+1}L_J \quad (4)$$

其中 J 為 total angular momentum quantum number，但因為通常在量化計算中，spin-orbital (SO) interaction 在 (1) 式中被省略，因此算出的能量與 J 值無關，幸好在前三週期元素的原子或分子中，SO 的效應幾乎都在 1 kcal/mol 以內，但要記得，不含 J 值的 term symbol 每個態的 degeneracy 是 $(2L+1) \times (2S+1)$ ，比如說碳原子基態是 $(2s^2 2p^2) {}^3P$ ，其 degeneracy = $3 \times 3 = 9$ 。表一列出幾個碳原子激發態相對於基態的能量：

表一. 碳原子的幾個激發態

State	Energy (eV)
$2s^2 2p^2$ 3P	0.00
$2s^2 2p^2$ 1D	1.26
$2s^2 2p^2$ 1S	2.68
$2s^1 2p^3$ 5S	4.18
$2s^2 2p^1 3s^1$ 3P	7.48

$2s^2 2p^1 3s^1$	$1P$	7.68
------------------	------	------

基態電子組態所對應的 term symbols 能量的順序容易由 Hund's Rule 推出，但較高激發態的 multiplicity 及 L 值與能量的關係並沒有有一定的規則。

(2) 原子激發態的計算

首先介紹二種最常用也最簡單的理論方法: CIS 以及 TD-DFT。此節所介紹的方法也都可適用於分子的計算。Configuration Interaction Singles (CIS) 方法是 CI 方法的一種特例，只考慮相對於 HF 波函數的 single-excitation configuration:

$$\Psi_{\text{CIS},n} = c_0 \Psi_{\text{HF}} + c_{i,n}^r \Psi_i^r \quad (5)$$

若考慮的是 ground state，則會收斂回到 HF 波函數；當計算的是 excited states 時，由於必須滿足

$$\langle \Psi_n | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (6)$$

或 in general

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0, \text{ if } E_i \neq E_j \quad (7)$$

c_0 必須為零。

CIS 方法可以看成是激發態計算的 HF 方法，但由於波函數包含許多個行列式，CIS 方法考慮了部分的 static correlation energy。由於 CIS 方法非常簡單，有些量化計算程式除了解析的能量外也可以得到 analytical gradients 甚至 hessians，這對計算激發態的結構非常便利。然而，CIS 方法也有些很嚴重的缺點，最主要的是因為沒有考慮 dynamic correlation energy 使得幾乎所有預測出的激發態能量相對於基態都明顯過高(約 1 eV)，且分子不同 conformations 之間的相對能量以及反應的能量障礙的預測也不是很可靠，在處理 charge-transfer states 時也常會出現不合理的能量與能階分佈。然而，CIS 仍是目前計算較大型分子的結構，振動頻率，與電荷分佈最常用的方法之一。為改進 CIS 能量不準確的問題，一種類似基態 MP2 方法的 CIS(D) 理論也可用來進行單點能量計算，但改進的幅度並不如在基態由 HF 至 MP2 來的明顯。

表 2 中列出以各種 basis sets 計算氫原子前四個激發態的結果，我們發現只有在使用很大的基底函數時才可得到 $n = 2$ 時合理的結果。(準確值應為 $13.6\text{eV} \times 0.75 = 10.2\text{eV}$) 這顯示了由於大部分基底函數都是被設計來從事基態的運算，對於激發態它們的表現不見得會很理想。此處由於小的基底函數不易準確的描述激發態波函數的節面(nodal planes)及擴散(diffuse)性質，因而導致非常離譜的結果。但令人欣慰的是這種離譜的錯誤在分子的計算中比較不會發生。我們也看到當使用 d-aug-cc-pVTZ basis set 時，第 2, 3, 4 個激發態的能量遠較使用 aug-cc-pVTZ basis set 時來的準確，這是因為這三個激發態是對應到 $2p^1$ 電子組態，在 d-aug 的 basis set 中多增加了一組更 diffuse 的 p orbitals，所以較能正確的描述 $2P$ 的波函數。嚴格來講由於 spin-orbital coupling， $n = 2$ 時的 $2s$ 或 $2p$ 能階並不完全相同，其 term symbol 分別為 $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ 。實驗上這三個能階的差距小於 0.4 cm^{-1} ($< 0.0001\text{ eV}$) 遠小於計算的誤差。因此在一般較輕原子的化學計算中我們通常並不考慮 spin-orbital 效應，然而在重原子的計算中，spin-orbital coupling 可能非常顯著，比如說基態碘原子的 $^2P_{1/2}$ 與 $^2P_{3/2}$ 能階差距有 0.94 eV ，若沒有直接計算 spin-orbital coupling 就必須記得把實驗所得的 spin-orbital 能量加入到計算結果中，才能做有意義的比較。

表二. 以 CIS 方法所得之氫原子四個最低的激發態能量(eV)

Basis Set	1st Excited	2nd Excited	3rd Excited	4th Excited
6-31G**	26.1	58.0	58.0	58.0
6-31++G**	10.4	30.4	58.0	58.0
6-311G**	14.3	21.2	21.2	21.2
6-311++G**	10.4	18.5	39.6	39.6
aug-cc-pVTZ	10.2	11.2	11.2	11.2
aug-cc-pVQZ	10.2	10.9	10.9	10.9
d-aug-cc-pVTZ	10.2	10.2	10.2	10.2

表三列出以 CIS 方法計算氫原子二個最低的 Singlet 激發態能量，這二個態大致對應

到 $1s^12s^1$ 以及 $1s^12p^1$ 的電子組態，後者之 L 值為 1，因此有 $2L+1 = 3$ 個 degenerate states。以 aug-cc-pVTZ 基底函數的 input file 如下：

```
#CIS (D,NStates=4) /aug-cc-pVTZ
```

```
He excited states
```

```
0 1
```

```
He
```

以下為 output file 中主要的資訊，請和表三中的結果相對照。

```
Excited State 1: Singlet-A1G 21.5564 eV 57.52 nm f=0.0000
<S**2>=0.000
    1 -> 2 0.70602
This state for optimization and/or second-order correction.
Copying the excited state density for this state as the 1-particle RhoCI density.

Excited State 2: Singlet-T1U 26.1366 eV 47.44 nm f=0.3763
<S**2>=0.000
    1 -> 3 -0.35879
    1 -> 4 0.60887
...

*****
CIS(D) Correction to the CiSingles state 1
*****
...
CIS(D) Total : -0.161762113137E-01 E(CIS(D))= -2.11879626643
CIS(D) Exc. E: 0.776007974689 a.u. 21.11625 eV 58.71506 nm

*****
CIS(D) Correction to the CiSingles state 2
*****
...
CIS(D) Total : -0.186312945236E-01 E(CIS(D))= -1.95293434364
CIS(D) Exc. E: 0.941869897484 a.u. 25.62958 eV 48.37542 nm
```

從表三我們看到在基底函數中若不使用 diffuse functions，計算結果將有極大的誤差，這是因為這二個激發態都對應到將一個電子提升至下一個主量子數的軌域中，注意在 6-311++G(d,p) 中並不包含 diffuse p functions，所以在計算 $1P$ 時也會有很大的誤差。使用較多的 diffuse function 可以使結果更靠近實驗值，CIS(D) 配合有 diffuse functions 的基底函數也都將激發能量下降了約 0.5 eV。在此雙電子系統中，計算結果的準確度可以達到 0.1 eV 左右，但若要計算 He 更高的激發態，則需使用更多個 diffuse functions。

第一個激發態由於是 s - s transition, 所以是 UV forbidden, 第二個激發態是 s - p transition, 可以從 UV 光譜上看到。

表三. 以 CIS 及 CIS(D)方法所得之氦原子二個最低的 Singlet 激發態能量(eV)

Basis Set	$^1S (1s^12s^1)$		$^1P (1s^12p^1)$	
	CIS	CIS(D)	CIS	CIS(D)
6-311G(d,p)	37.5	37.4	51.5	51.7
6-311++G(d,p)	22.7	22.1	51.5	51.7
aug-cc-pVDZ	22.4	21.8	28.1	27.7
aug-cc-pVTZ	21.6	21.1	26.1	25.6
d-aug-cc-pVDZ	21.1	20.6	21.8	21.3
d-aug-cc-pVTZ	21.2	20.7	21.9	21.5
Expt.	20.6		21.2	

其實 He 還有二個具有和上述一樣電子組態且能量很接近的 triplet states, 表四列出以 HF 方法算出的第一個 triplet state 以及用 CIS 方法算出的第二個 triplet state, 因為 CIS 方法是以 HF 波函數當作基態的能量基準, 因此第一個 triplet state 被看成是 triplet ground state, 並無法以 CIS 來計算, 目前的 Gaussian 程式也無法用 CIS(D) 做 He triplet state 計算, 可能是因為只有二個電子且在不同軌域, 因此 double excitation 有定義上的困難。表四顯示使用 d-aug basis sets 也像 singlet 一樣會得到比較好的結果, 但還是有 1 eV 左右的誤差, 不過 3S 與 3P 的能量差已經可以被準確的預測出來。如果使用 CCSD(T)/d-aug-cc-pVTZ 法可以將 3S 與 1S 的相對能量精確算到 0.1 eV 以內。還好這種對 diffuse functions 的強烈需求在做多原子分子的低能態計算時就沒有這麼嚴重, 因為許多分子的低激發態是由於電子激發到由原子的 valence orbitals 所構成的 antibonding molecular orbitals。

表四. 以 HF 和 CIS 方法所得之氮原子二個最低的 Triplet 激發態能量(eV)

	$^3S (1s^1 2s^1)$	$^3P (1s^1 2p^1)$
Basis Set	HF	CIS
6-311++G(d,p)	19.4	43.8
aug-cc-pVDZ	19.2	24.6
aug-cc-pVTZ	18.8	23.1
d-aug-cc-pVDZ	18.7	19.9
d-aug-cc-pVTZ	18.7	20.0
Expt.	19.8	21.0

由於 CIS 方法通常不能對多電子系統提供準確的能階預測，一些較可靠得理論方法近年來陸續被開發出來，最常見的是 time-dependent DFT (TD-DFT) 方法以及 equation of motion CCSD (EOM-CCSD) 方法。這二種方法的理論細節非常複雜，但初學者可將它們看成分別是基態 DFT 以及 CCSD 理論對於計算激發態的延伸，這些方法對於能量較低的原子激發態通常會有不錯的表現，誤差範圍大約在 0.2 eV 左右，但對於高激發態 (比如說雙電子激發或 Rydberg states) 或一些特殊性質分子的 excited states 還是沒有辦法很可靠的算出激發能量。TD-DFT 方法由於計算很有效率，也容易求得 analytical gradients，近年來已成為計算激發態最普遍的方法，雖然 TD-DFT 並沒有真正算出激發態的波函數，但結構，能量，及吸收度等常用性質都可計算出，在 TD 的計算中，激發態的電子密度分布也可由 TD=(NStates=N, Root=n) Density=Current 求得，其中 n 是指第 n 個激發態。

計算多電子原子激發態其實比想像中來的困難，特別是基態波函數是 degenerate 的情況，如 C, O 等，因為原子擁有最高的對稱性，當 ground state 有很高 degeneracy 時，一般程式不易處理，而同時也造成激發態計算的困難，這裡我們再看一個較簡單的例子：Be 原子的激發態。表五列出以三種方法計算出之二個 singlet 激發態，表六列出二個 triplet 激發態，這裡我們是用“50-50”的指令同時計算 singlet 與 triplet 的基發態，

TD-DFT 計算的 input file 如下：

```
#TD(NStates=10,50-50) B3LYP/6-311+G(d)

Be singlet&triplet excited states with 50-50 keyword

0 1
Be
```

注意此方法只適用於基態為 singlet 的情況。表五中各種方法都可以成功的算出還不錯的 1P 能量，誤差約在 0.1-0.4 eV，CIS(D) 理論表現非常好。然而對於 1S 能量若使用 6-311G(d,p) basis set 不管用什麼理論結果都慘不忍睹，因為 1S 並不是 valence excited state，牽涉到電子躍遷到 3s 軌域，因此需要使用 diffuse functions；CIS(D) 搭配含 diffuse functions 的基底函數可以達到 0.2 eV 以內的準確度。TD-B3LYP 方法對這二個激發態的預測都低估了約 0.6 eV。表六中 triplet 的計算也有類似的情形，valence excited state 還可以不使用 diffuse functions，但對於“above valence” excited 就非用不可，不然誤差很容易超過 2 eV。Triplet 計算的誤差比較大，CIS 的誤差達到 1 eV，CIS(D) 的誤差約 0.3-0.4 eV，TD-B3LYP 約低估了 0.6 eV。

表五. 以 CIS, CIS(D), TD-B3LYP 方法 (50-50) 所得之 Be 原子二個最低的 Singlet 激發態能量(eV)

Basis Set	$^1P (1s^2 2s^1 2p^1)$			$^1S (1s^2 2s^1 3s^1)$		
	CIS	CIS(D)	TD	CIS	CIS(D)	TD
6-311G(d,p)	5.21	5.40	5.00	10.21	10.28	10.23
6-311+G(d,p)	5.06	5.32	4.88	6.32	6.65	6.21
aug-cc-pVTZ	5.08	5.20	4.88	6.20	6.58	6.03
Expt.	5.28			6.78		

表六. 以 CIS, CIS(D), TD-B3LYP 方法 (50-50) 所得之 Be 原子二個最低的 Triplet 激發態能量(eV)

Basis Set	$^3P (1s^2 2s^1 2p^1)$			$^3S (1s^2 2s^1 3s^1)$		
	CIS	CIS(D)	TD	CIS	CIS(D)	TD
6-311G(d,p)	1.70	2.33	2.09	7.82	8.43	8.43
6-311+G(d,p)	1.70	2.33	2.09	5.56	6.12	5.83
aug-cc-pVTZ	1.70	2.36	2.10	5.54	6.13	5.73
Expt.	2.73			6.46		

如果理論計算無法處理簡單的碳原子激發態，好像又說不過去，因此這裡再補充一點進階的量化計算方法，我們要介紹的是 complete active space self-consistent field (CAS 或 CASSCF) 理論，這個理論可以同時用來計算電子基態與激發態。CAS 很類似 Full CI 但侷限在所謂的 active space，也就是一組 orbitals 的範圍內，對於原子或很小的分子而言，這範圍通常包含所有的價電子與價軌域，但對於較的大分子來說，這種 active space 範圍太大，計算資源無法負荷，所以需有更精簡的選擇。對於碳原子而言，active space 的選擇明顯是四個價電子與四個價軌域，以下我們利用 Gaussian 09 軟體中的 CASSCF 方法計算碳原子基態電子組態下的基態 (3P) 與激發態 ($^1D, ^1S$)

```
#P CAS (4,4,Nroot=4)/6-311+G(d) SCF(MaxCycle=250)
```

```
CASSCF (4,4)
```

```
O 3
```

```
C
```

所得到的前三個能階分別為:

```
( 1)      EIGENVALUE      -37.6979947268
( 2)      EIGENVALUE      -37.6979947268
( 3)      EIGENVALUE      -37.6979947268
```

這代表基態 (3P) 下三個 degenerate 的波函數能量 (不包含 spin multiplicity)

```
#P CAS (4,4,Nroot=6)/6-311+G(d) SCF (MaxCycle=250)
```

```
CASSCF (4,4)
```

```
0 1
```

```
C
```

所得到的前六個能階分別為:

(1)	EIGENVALUE	-37.6442551258
(2)	EIGENVALUE	-37.6442551258
(3)	EIGENVALUE	-37.6442551258
(4)	EIGENVALUE	-37.6442551258
(5)	EIGENVALUE	-37.6442551258
(6)	EIGENVALUE	-37.6070427848

這代表基態 (1D) 下五個 **degenerate** 的波函數能量 (不包含 **spin multiplicity**) 以及 1S 的能量。

首先我們比較 3P 與 1D 的能量差:

$$\Delta E(T-S) = -37.64426 - (-37.69799) = 0.054 \text{ h} = 1.46 \text{ eV}$$

這與表一中的實驗值 (1.26 eV) 大致吻合。

接下來我們比較 1D 與 1S 的能量差:

$$\Delta E(S1-S2) = -37.60704 - (-37.64426) = 0.037 \text{ h} = 1.01 \text{ eV}$$

與實驗值 (1.42 eV) 則有一小段差距。

我們也可以用類似的方法 [CASSCF(6,4)/6-311+G(d)] 計算氧原子基態電子組態下的三個能階:

$$E(^3P) = -74.79455 \text{ h}$$

$$E(^1D) = -74.71966 \text{ h}$$

$$E(^1S) = -74.65558 \text{ h}$$

$$\Delta E(T-S) = 2.04 \text{ eV}$$

這與實驗值 (1.97 eV) 非常吻合。

$$\Delta E(S1-S2) = 1.74 \text{ eV}$$

與實驗值 (2.22 eV) 也是有一小段差距，但並不算太離譜，而且 CASSCF 成功的處理了 ground-state degeneracy 的問題，並也都正確的預測了能階的順序。

極光中的紅光主要來自於高層大氣中 (150 km 以上)，被太陽風中的電子激發的氧原子 $^1D \rightarrow ^3P$ 的 transition ($\Delta E = 1.97 \text{ eV} = 630 \text{ nm}$)，而極光中的綠光主要來自較低層 (100-150 km) 氧原子 $^1S \rightarrow ^1D$ 的 transition ($\Delta E = 2.22 \text{ eV} = 558 \text{ nm}$)。



接下來談氮原子，其 ground state term symbol 為 4S ，並沒有除了電子自旋外的 degenerate 波函數，其實並不需要使用 CASSCF，但其二個 doublet 的價軌域激發態都是 degenerate，所以我們還是以 CASSCF 來一起處理。我們使用 CAS(5,4,Nroot=4)/6-311+G(d) 及 CAS(5,4,Nroot=10)/6-311+G(d) 的方法分別處理 $2S + 1 = 4$ ，及 $2S + 1 = 2$ 的自旋狀態可以得到：

$$E(^4S) = -54.39076 \text{ h}$$

$$E(^2D) = -54.28154 \text{ h}$$

$$E(^2P) = -54.24327 \text{ h}$$

$$\Delta E(D-Q) = 2.97 \text{ eV}$$

由於程式設計的關係，在算 doublet 時其實也得到了一個 4S 的能量：

$$E(^4S) = -54.38437 \text{ h}$$

$$\Delta E(D-Q) = 2.80 \text{ eV}$$

而實驗值則為 2.38 eV 。

$$\Delta E(D1-D2) = 1.04 \text{ eV}$$

實驗值為 1.20 eV 。

當然，CASSCF 只是計算激發態的一種基本方法，並沒有包含 dynamic correlation energy，所得的結果主要是具定性上的價值，但由於此方法可以同時考慮電子在軌域中的多種組態，對於具有共振結構，diradical 性質，或 ground-state degeneracy 的情況能夠有較為恰當的處理。在 Gaussian 中 CASSCF 方法以及其 dynamic correlation energy 的校正的功能目前仍不完備，其他程式如 Molpro 等會是較佳的選擇。

(3) 雙原子分子的 term symbols 與激發態

雙原子分子不再擁有球形對稱，因此其波函數並不是電子角動量的 eigenfunction；但由於直線對稱，其波函數仍然可以是 z-component angular momentum, L_z 的 eigenfunction：

$$\hat{L}_z \psi = M_L \hbar \psi, M_L = \pm \Lambda \quad (8)$$

其中 Λ 為 z-component angular momentum quantum number。由於線性分子能量和 M_L^2 有關，因此，除了 $\Lambda = 0$ 的能態外，其他帶有 L_z 的狀態都是 doubly degenerate。通常我們將直線分子的 term symbol 寫成：

$${}^{2S+1}T, T = \Sigma (\Lambda = 0), \Pi (\Lambda = 1), \Delta (\Lambda = 2), \text{ etc.} \quad (9)$$

比如說氫分子的基態是 ${}^1\Sigma_g$, 氧分子的基態是 ${}^3\Sigma_g$ 最低激發態是 ${}^1\Delta$.

表七. 以 CIS, CIS(D), TD-B3LYP 方法 (50-50) 所得之 H_2 分子二個最低的激發態能量 (eV) (H-H 鍵長為 0.74 Å)

Basis Set	$b {}^3\Sigma_u(1\sigma_g^1 1\sigma_u^1)$			$B {}^1\Sigma_u(1\sigma_g^1 1\sigma_u^1)$		
	CIS	CIS(D)	TD	CIS	CIS(D)	TD
6-311G(d,p)	10.0	10.5	10.6	13.7	13.6	13.0
aug-cc-pVTZ	9.98	10.5	10.2	12.7	12.8	13.1
Expt.	11.2			13.3		

表七列出以三種方法計算出 H_2 分子二個最低的激發態能量，以 CIS/aug-cc-pVTZ 方法計算的 input file 如下:

```
%NProcShared=4
%mem=200MW
#CIS(D,NStates=10,50-50)/aug-cc-pVTZ

H2 singlet excited states

0 1
H
H 1 0.741
```

對於這二個 valence states，這些方法表現的都還不錯，對 b state 的誤差在 1 eV 左右，而對 B state 的誤差則小於 0.6 eV，在這裡 TD-B3LYP 的表現和 CIS(D) 類似。

(4) 多原子分子的激發態

接下來我們看一個簡單的多原子分子的例子，表八中列出以三種理論配合三種基底函數算出之 H_2O 分子二個最低的 singlet 激發態能量。CIS(D)以及 EOM-CCSD 理論使用最大的基底函數 aug-cc-pVTZ 可以得到很好的結果，誤差在 0.2-0.3 eV，但若使用 6-311G(d,p) 誤差則會在 0.3-0.9 eV。TD-B3LYP/aug-cc-pVTZ 在這裡明顯高估了激發能量 1.2-1.3 eV。

表八. 以 CIS(D), TD-B3LYP, EOM-CCSD 方法 (50-50) 所得之 H₂O 分子二個最低的 singlet 激發態能量(eV)

Basis Set	¹ B ₁ (1b ₁ → 3s)			¹ A ₂ (1b ₁ → 3p _y)		
	CIS(D)	TD	EOMCCSD	CIS(D)	TD	EOMCCSD
6-311G(d,p)	7.7	8.9	7.9	9.9	10.7	10.0
6-311+G(d,p)	7.9	9.1	8.1	10.1	10.9	10.2
aug-cc-pVTZ	7.2	8.7	7.6	8.9	10.3	9.4
Expt. ^a	7.4			9.1		

^aD. Yeager, V. KcKoy, G. A. Segal *J. Chem. Phys.* **61**, 755 (1974)

EOM-CCSD 計算的 input file 如下：

```
%NProcShared=4
%mem=400MW
#EOMCCSD(NStates=5, Singlet, Triplet)/aug-cc-pVTZ
```

H2O excited states

```
0 1
H
O 1 R
H 2 R 1 A
```

```
R=0.958
A=104.48
```

表九. 以 CIS(D), TD-B3LYP, EOM-CCSD 方法 (50-50) 所得之 C₂H₄ 分子二個最低的 激發態能量(eV)

Basis Set	³ B _{1u}			¹ B _{3u}		
	CIS(D)	TD	EOMCCSD	CIS(D)	TD	EOMCCSD
6-311+G(d,p)	4.5	4.0	4.4	7.7	7.1	7.7
aug-cc-pVTZ	4.6	4.0	4.4	7.3	6.6	7.4
Expt. ^a	4.6			7.2		

^aA. J. Merer, R. S. Mulliken *Chem. Rev.* **69**, 639 (1969)

表九列出以 CIS(D), TD-B3LYP, EOM-CCSD 方法所得之 C₂H₄ 分子二個最低的激發態能量，與實驗值相比 CIS(D) 及 EOM-CCSD 方法都能準確預測出第一個 triplet state (T₁) 的能量，但 TD 方法預測出過低 (0.6 eV) 的 T₁ 能量，若直接由 B3LYP 經 SCF 計算 triplet 的基態能量，所得到與基態的能量差是 4.4 eV，比較靠近實驗值。記得從基態到三重態是 spin forbidden 無法由一般 UV 光譜觀察到。UV 光譜上的最低激發態是 ¹B_{3u}，大約在 172 nm，遠小於可見光波長的紫外線範圍，因此乙烯是無色氣體，預測出的結果也都還算不錯，B3LYP-TD 配合大的基底函數時還是明顯低估了此激發態的能量。

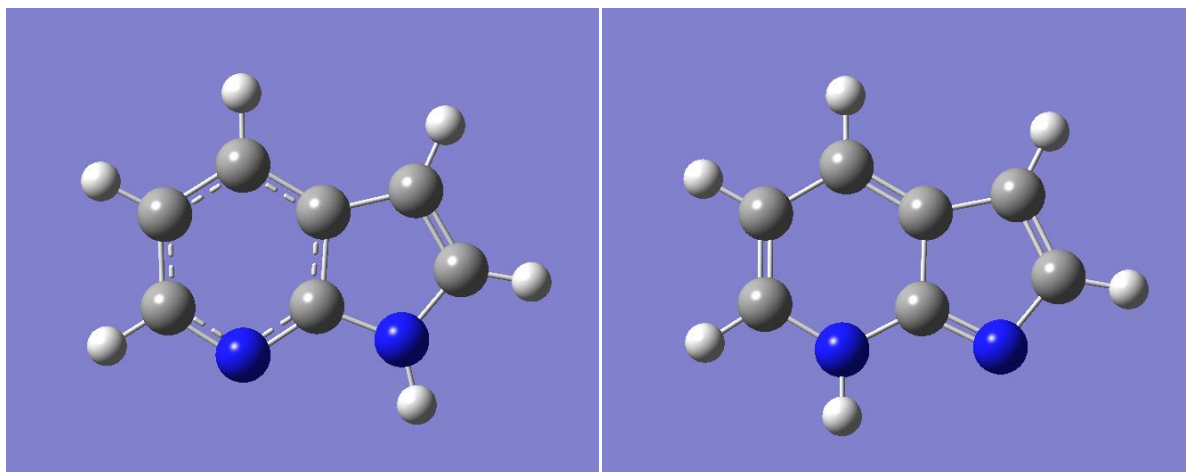
表十. 以 CIS, CIS(D), TD-B3LYP 理論搭配 6-311+G(d,p) 基底函數所得之 C₆H₆ 分子四個最低的 singlet 激發態能量(eV)

	CIS	CIS(D)	TD	Expt. ^a
B _{2u}	6.04	5.30	5.37	4.90
B _{1u}	6.18	6.70	6.02	6.20
E _{1g}	6.95	6.77	6.33	6.33
A _{2u}	7.34	7.30	6.87	6.93
E _{1u}	7.84	7.37	6.94	6.94
E _{2u}	7.61	7.38	6.91	6.95

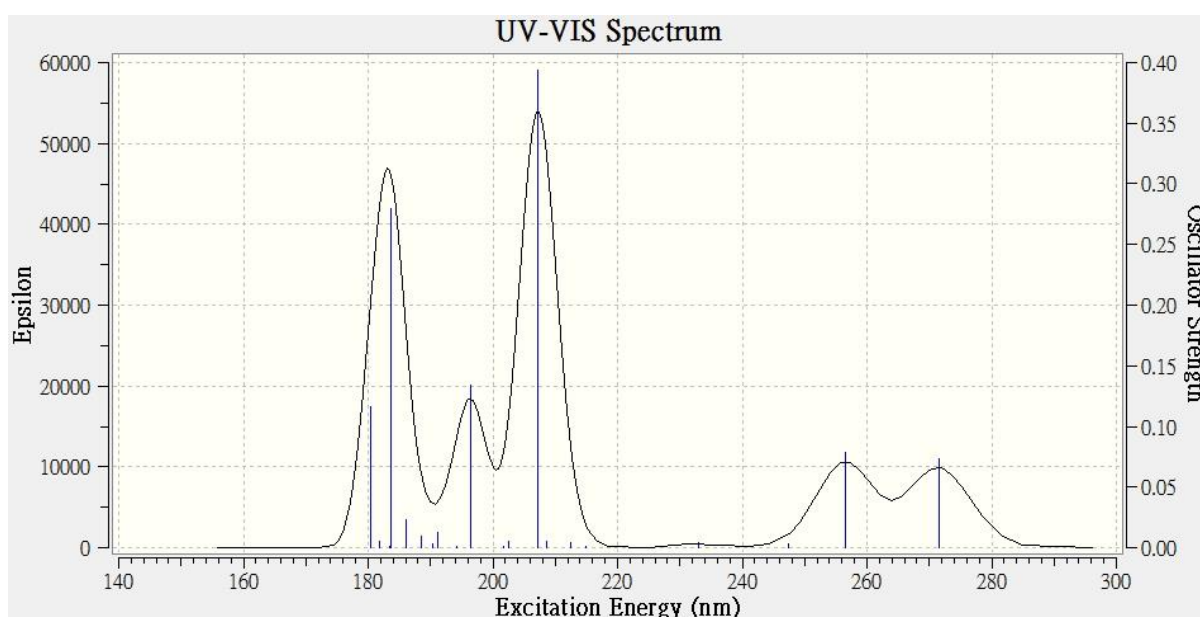
^aJ. E. Del Bene, J. D. Watts, R. J. Barlett *J. Chem. Phys.* **106**, 6051 (1997)

表十列出以四種理論搭配 6-311+G(d,p) 基底函數所得之 benzene 分子四個最低的 singlet 激發態能量(eV)，其中只有 A_{2u} (π → 3p) 和 E_{1u} (π → π*) 的激發態是可直接在 UV 光譜上看到的。在這個例子中，TD-B3LYP 的表現出奇的好而 CIS(D) 並沒有比 CIS 明顯的好，似乎對芳香族分子都有類似的情況，因此 TD-B3LYP 理論是目前最常用在研究這些分子的低激發態的方法。在光譜上有時可以見到的磷光，也就是對應到 triplet state 回到 singlet 時的放光 (T₁ → S₀)，能量通常較 S₀ → S₁ 低，這也可以由在 triplet 上做結構最佳化後做激發態的計算來模擬。

圖一為 7-Azaindole (7-AI)分子的結構，此分子的激發態性質很受到關注，因為 7-AI 一般被當成為分子內激發態質子轉移 (excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) 的一個典型的系統。



圖一 7-Azaindole 分子的 normal form 和 tautomer form 結構



圖二 以 TD-B3LYP 方法預測之 7-AI UV 光譜

圖二為以 B3LYP/6-31+G(d,p) 方法預測之 7AI UV 光譜，input file 如下：

```
%NProcShared=4
%mem=500MW
#TD(NStates=20) B3LYP/6-31+G(d,p)
```


7AI normal form

```
0 1
C,0,-0.6352978807,-0.2258511964,0.
C,0,0.7915213368,-0.2352078529,0.
C,0,1.4225517135,1.0169013292,0.
C,0,0.6114920309,2.149715653,0.
C,0,-0.7911232212,2.0154052056,0.
C,0,0.0500194257,-2.3664880984,0.
C,0,1.1983756763,-1.6126235588,0.
H,0,2.5055973965,1.1043605296,0.
H,0,1.0484784161,3.1431647318,0.
H,0,-1.4215445388,2.9014388882,0.
H,0,-2.0236125347,-1.8223408154,0.
H,0,-0.0704041158,-3.4402428319,0.
H,0,2.2082014987,-1.9979804727,0.
N,0,-1.4330843302,0.8409384808,0.
N,0,-1.0565777331,-1.5364964016,0.
```

這是一個激發態的單點計算，7-AI 的基態結構是由 B3LYP/6-31+G(d,p)方法先得到，在 UV 吸收的測量中我們假設是經由所謂的 vertical excitation。計算所預測的 S_1 位置在 271 nm，與實驗相比 (290 nm) 略為高估了 S_1 的能量。

在 output file 中我們可以看到:

Excitation energies and oscillator strengths:

```
Excited State 1: Singlet-A' 4.5669 eV 271.49 nm
f=0.0728 <S**2>=0.000
 30 -> 32 -0.20900
 30 -> 34 0.13253
 31 -> 32 0.64931
```

這代表計算所預測的第一激發態的波函數對稱性是 A'，能量位置相對於激態是在 4.57 eV，與基態轉換的 oscillator strength 為 0.0728，此 f 值與 UV/VIS 吸收係數成正比。從能量下方列出之 orbital 貢獻中也可以看到 31 → 32 (HOMO → LUMO) 是此激發態最重要的貢獻，也就是說第一激發態大致可看成是一個電子由 HOMO 被激發到 LUMO，但要注意激發能量通常會明顯比 HOMO-LUMO gap 小，此計算之 HOMO-LUMO gap 為 5.06 eV。若以 GaussView 觀察 orbitals 31, 32 可以發現它們分別為 π 及 π^* orbitals，因此對於第一激發態的吸收我們可稱為是來自 $\pi\pi^*$ transition。

若以 B3LYP/6-31+G(d,p) 方法計算基態 7AI 分子質子轉移系統的能量可得到:

7AI normal form = -379.8880597

7AI tautomer form = -379.8682075

Proton transfer TS = -379.7837093

Tautomer 較 normal form 能量高了 12.5 kcal/mol，而從 normal form 出發的能量障礙為 65.5 kcal/mol。因此質子轉移反應幾乎是不可能在此電子基態發生。



圖三 7-Azaindole 分子異構化的基態 TS 結構

TD, CIS 方法也可以做激發態的結構最佳化，可用來研究螢光光譜以及光化學反應。以下為計算 7-AI S_1 的結構的 input file:

```
NProcShared=4
%mem=500MW
#TD(NStates=5,Root=1) B3LYP/6-31+G(d,p) OPT

7AI normal form S1 OPT

0 1
...
...
```

Root=1 代表要求 G09 做第一激發態的結構最佳化與性質分析。目前 CIS 方法可以算

出 analytical gradients 和 Hessians，也是計算激發態位能曲面上的過渡態比較容易的方法。對於不是太大的系統，也可先由 CIS 求得 TS 結構後再利用 OPT(TS, ReadFC) 的技巧以 TD-DFT 理論計算過渡態結構，如果預期激發態的 TS 與基態結構差別不大，也可嘗試由基態結果出發並讀入基態計算之力常數，如下例。

```
%NProcShared=4
%chk=7AI-ts_S1
%mem=600MW
#B3LYP/6-31+G(d,p) SCF=InCore TD(NStates=5,root=1) Geom=Check
Guess=Check OPT(TS,ReadFC,Noeigentest)

7AI TS to tautomer form on the S1 state

0 1
```

在第一激發態下：

7AI normal form = 3.7896 eV -379.8735104 h = -379.73425 h

7AI tautomer form = **2.1053 eV** -379.8478307 h = -379.77046 h

Proton transfer TS = 3.1083 eV -379.7726581 h = -379.65843 h

以上都是在 S_1 state 以 TD-B3LYP/6-31+G(d,p) 做結構最佳化計算的結果，起始結構都來自 S_0 的計算。在 S_1 state tautomer 較 normal form 低了約 22.7 kcal/mol，而能量障礙也降低到 47.6 kcal/mol。雖然仍不易進行反應，但在 S_1 state 下 tautomer 已經較 normal 來得穩定，計算中並預測 tautomer 螢光放光約在 2.1 eV (589 nm) 附近。在 7AI 分子形成 dimer 時，或當 7AI 分子與極性小分子 (如水，甲酸等) 以氫鍵結合時，可產生催化作用，使此激發態質子轉移反應更容易進行。

胡維平

國立中正大學

化學暨生物化學系

© Copyright 2018