

オリゴアセンの *励起状態に関する理論的研究

(九大院・理) 尾辻裕一, 戎崎遼, 川島雪生, 中野晴之

【序】

オリゴアセン $C_{4n+2}H_{2n+4}$ は複数のベンゼン環が直線状に縮環した物質である。環の数 n が増えるに従って、HOMO と LUMO のエネルギー差が小さくなることにより伝導性が増すことが知られており、近年光工学デバイスとしても応用されつつある。いっそうの発展のためには物性の解明が必須であり、殊に励起状態の解明が求められている。

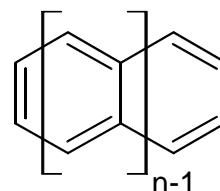


図 1.オリゴアセンの構造

オリゴアセンの励起状態は、これまで TDDFT や MRMP 法などで計算されてきた[1,2]。TDDFT は一電子励起が主である励起状態を系統的に再現できるが、二電子励起を記述することはできていない。一方、MRMP 法は二電子励起を表現できるものの、参照関数に CAS 空間を用いるために、計算資源の制約から、環の数 $n=1-4$ 程度までしか計算されておらず、励起状態の傾向をつかむには至っていない。また、アントラセン($n=3$)、ナフタセン($n=4$)に関しては active 空間に化学的に重要である軌道と電子の一部を除外して計算していたため、定量性にも疑問が残る。

近年当研究室で開発された多参照摂動論である GMC-QDPT (general multiconfigurational quasi-degenerate perturbation theory) は、化学的に重要な配置のみを選択的に参照関数に取り込むことができるため、active 空間にすべての軌道と電子を含む計算が可能である。[3]その結果、化学的により適切かつ高精度な計算を環の数 n の大きなオリゴアセンに対して実行することが可能である。本研究では環の数の異なるオリゴアセンの励起状態について GMC-QDPT を用いて計算し、環の数 n の変化に対する系統的な傾向を調べた。

【計算方法】

オリゴアセンの励起状態について、環の数を系統的に変え GMC-QDPT による計算を行った。構造最適化は密度汎関数法(交換相関汎関数: B3LYP)を用いて行った。参照 active 空間には全ての電子軌道に相当する $(4n+2)$ 個の電子、 $(4n+2)$ 個の軌道から構成される空間を用いた。また、すべての計算において、基底関数として 6-31G(d,p) 関数系を用いた。

【結果と考察】

図 2 に GMC-QDPT により求めた、環の数 $n=1-6$ に対するオリゴアセンの励起エネルギーを示す。本要旨においては、最低励起状態にかかわる 3 状態のみを示している。

$n=1-3$ においては、HOMO LUMO+1 と HOMO-1 LUMO 一電子励起を主配置とする 1^1B_{2u} 状態が最低励起状態に、 $n=4-5$ では、HOMO LUMO 一電子励起を主配置とする 1^1B_{1u} 状態が最低励起状態になる結果を得た。この最低励起状態の入れ替わりは実験を再現している[4]。また、 n の小さなところではエネルギーが大きい HOMO LUMO の二

電子励起を主配置とする 2^1A_g 状態は, n の増加とともに急速にエネルギーが低下し, n の大きい領域で最低励起状態となることを示唆する結果を得た.

軌道描像においては最低励起状態であるはずの 1^1B_{1u} 状態が, 実際には, $n=4-5$ を除いて最低励起状態とはならない理由について, 以下で考察する.

1^1B_{1u} と 1^1B_{2u} の入れ替わりは, 軌道エネルギーの差と配置間相互作用によるエネルギー変化の大小関係によって説明できる. 図 3 はオリゴアセンの HOMO-1 ~ LUMO+1 の軌道エネルギーを示している.

図に示されているように, n の増加にともない占有軌道は不安定化し, 空軌道は安定化する. また, HOMO と LUMO の不安定化・安定化の度合いは, HOMO-1 や LUMO+1 の不安定化・安定化の度合いと比べて大きい. $n=1-3$ では軌道エネルギーの差は小さく, 主配置を 2 つもつ 1^1B_{2u} 状態は配置間相互作用によって, 主配置を 1 つしかもたない 1^1B_{1u} 状態よりもエネルギーが低下し, その結果 $1^1B_{1u} > 1^1B_{2u}$ となる. それに対し, $n=4$ では, 軌道エネルギーの差が大きく, 配置間相互作用によるエネルギー変化を上回るため, 軌道描象の通り $1^1B_{2u} > 1^1B_{1u}$ となる(図 4).

一方, 2^1A_g 状態のエネルギー低下は, 主配置と相互作用可能な電子配置の数の違いによって定性的には説明することができる. 閉殻電子配置はすべて 1A_g に属しそれらが 2^1A_g 状態の安定化に寄与する. 他方, 他の低励起状態は開殻配置のみが寄与できる. たとえば, HOMO-1 ~ LUMO+1 の 4 軌道で考慮した場合, 2^1A_g の安定化に寄与する配置は 6 配置, 1^1B_{1u} 状態の安定化に寄与する配置は 3 配置である.

これらの詳細, および, 他の励起状態の電子構造については当日報告する.

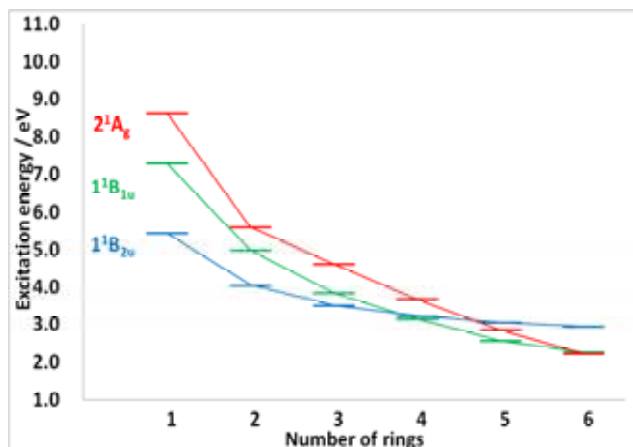


図 2. GMC-QDPT によるオリゴアセンの励起エネルギー

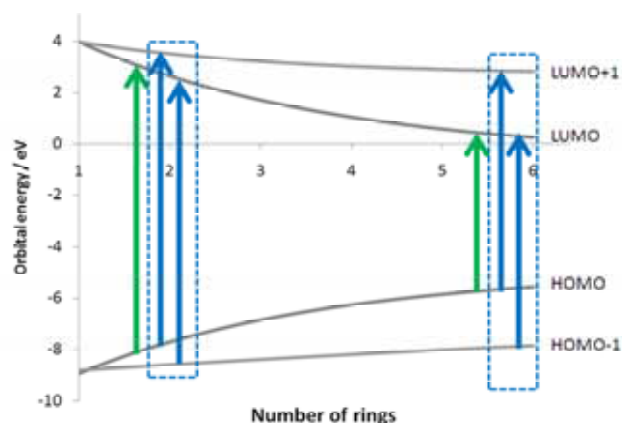


図 3. オリゴアセン軌道エネルギー

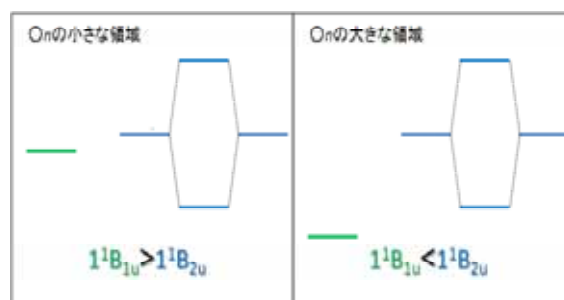


図 4. 配置間の相互作用の模式図

- [1] E. S. Kadantsev, M. J. Stott, A. Rubio, *J. Chem. Phys.*, **124**, 134901 (2006).
- [2] Y. Kawashima, T. Hashimoto, H. Nakano, K. Hirao, *Theor. Chem. Acc.*, **102**, 49 (1999).
- [3] R. Ebisuzaki, Y. Watanabe, H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.*, **442**, 164 (2007);
H. Nakano, R. Uchiyama, K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, **23**, 1166 (2002).
- [4] R. M. Badger, A. D. E. Pullin, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1142 (1954).