

## 長鎖ポリエンの励起状態に関する理論的研究

(東大院工<sup>A</sup>・九大院理<sup>B</sup>) ○倉重佑輝<sup>A</sup> 中野晴之<sup>B</sup> 平尾公彦<sup>A</sup>

## 序論

ポリエンは、炭素-炭素間の二重結合と単結合を交互に配置する直鎖型 $\pi$ 電子共役系有機分子の総称である。最近の実験から、 $n$ （二重結合数）が9以上の鎖をもつより長い長鎖ポリエンにおいては、 $1B_u^+$ 状態より高いところにあった $1^1B_u^-$ 状態がその $n$ 依存性の大きさにより、 $1^1B_u^+$ 状態より低いところに現れるという報告がある。

本研究では経験的なパラメータを用いない *ab initio* 分子軌道計算により  $n=3\sim 14$  のポリエンについてその基底状態と、一重項励起状態である  $2^1A_g^-$ 状態、 $1^1B_u^+$ 状態、 $1^1B_u^-$ 状態の励起エネルギーを計算し、 $1^1B_u^+$ 状態と  $1^1B_u^-$ 状態の長鎖ポリエンにおける逆転を再現すると共に、いまだかつて実験により測定されたことも、分子軌道法計算がなされたこともないほど長い炭素鎖を持つ長鎖ポリエンの励起状態について調査した。

## 計算法

計算するポリエンの構造はall-transで $C_{2h}$ の対称性を持つものとし、MP2法により最適化した。

また、全ての計算においてbasis setはDunningのcc-pVDZを用いた。

まず $\pi$ - $\pi$ 相互作用を取り入れるためにCASCI法を行った。CASCI法におけるactive spaceは、 $10\pi$ 電子を10個の $\pi$ 軌道に分配するCAS(10,10)とし、HOMOから下に5軌道、LUMOより上に5軌道のvalence  $\pi$  orbitalを軌道エネルギーの順に選んだ。Valence  $\pi$  orbitalが10軌道以下のポリエンに対してはfull  $\pi$  valenceとなるように設定した。続いて、 $\sigma$ - $\pi$ 相互作用を取り入れるためにCASCI法より得た波動関数を参照関数としたMRMP法を用いた。

## 結果と考察

TableにCASCI法とMRMP法各々による励起エネルギーを示す。これよりCASCI法はMRMP法より励起エネルギーを高く見積もる傾向にあることがわかる。これは励起する事により電荷分布が変化し、 $\sigma$ 空間がそれにより分極されるので、CASCI法では考慮されていない $\sigma$ - $\pi$ 相互作用を取り込む必要があることを示している。特にイオン性状態の $1^1B_u^+$ においては $\sigma$ - $\pi$ 相互作用が重要であり、確かに $n=5$ までのポリエンでは $1^1B_u^+$ における両者の差は顕著である。しかしそれより長いポリエンでは共有結合性状態である $2^1A_g^-$ と $1^1B_u^-$ における $E(\text{CASCI})$ と $E(\text{MP2})$ の差の方が大きくなっており、また全ての状態においても $n$ が大きくなるに従いその差は大きくなっている。これはactive spaceをCAS(10,10)と固定したため、鎖が長い程 $\pi$ 空間は広くなるので、CASCI法だけでは静的電子相関が十分にとりこめず、摂動法(MP2)の段階で取り込まれることになったものと考えられる。

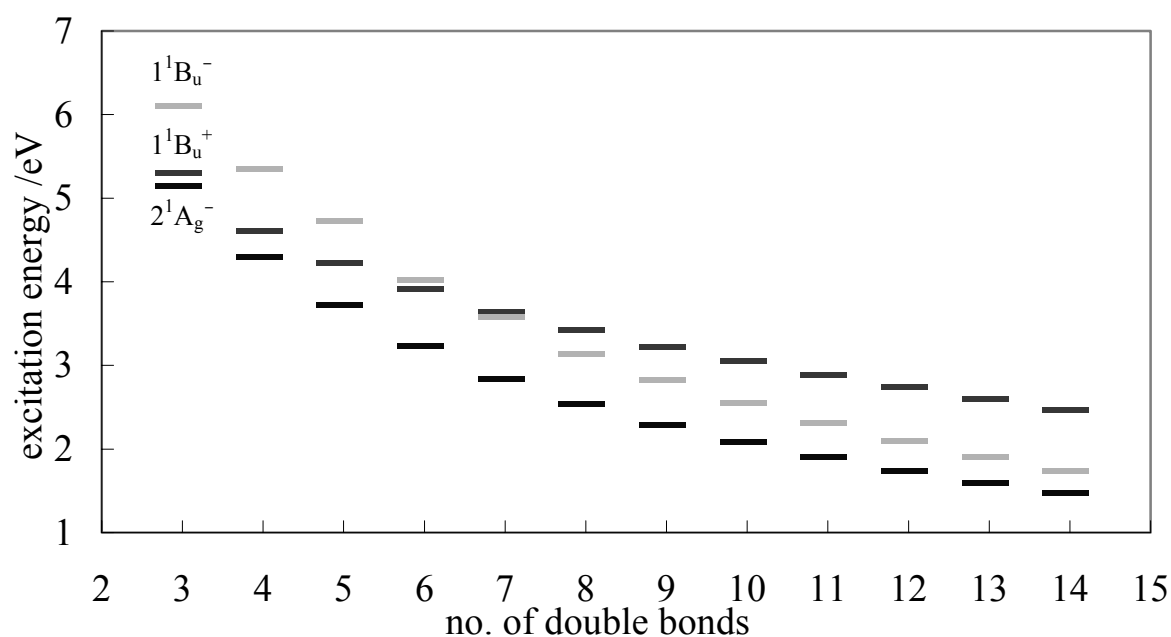
また特に  $1^1B_u^-$  や  $2^1A_g^-$  のように高い励起が関与する複雑な character を持つ励起状態は、 $1^1B_u^+$  のように HOMO→LUMO の一電子励起といった明確な character を持つ励起状態に比べ、CASCI 法での  $\pi$ - $\pi$  相互作用の取りこぼしが大きかったゆえ、長くなる程 E(CASCI) と E(MP2) の差が大きくなったと考えられる MRMP 法による最終的な励起エネルギーのグラフを Figure に示す。これより  $n=6$  と  $n=7$  の間で  $1^1B_u^+$  状態と  $1^1B_u^-$  状態の逆転が確認できる。長鎖ポリエンにおいてこの傾向は続き、その後も鎖が長くなるほど差は開いて行くのがわかる。そしてさらに  $1^1B_u^-$  状態が降下し続け、各々の傾きから断定はできないが  $2^1A_g^-$  状態をよりも低くなり最低励起状態となる可能性が示唆される。

**Table Calculated excitation energies (eV)**

| $n$        | CASCI |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|            | 3     | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   |
| $2^1A_g^-$ | 5.68  | 4.87 | 4.32 | 4.27 | 4.04 | 3.86 | 3.74 | 3.65 | 3.60 | 3.57 | 3.55 | 3.55 |
| $1^1B_u^+$ | 6.94  | 6.19 | 5.68 | 5.00 | 4.57 | 4.27 | 4.02 | 3.82 | 3.67 | 3.54 | 3.43 | 3.35 |
| $1^1B_u^-$ | 6.79  | 6.02 | 5.38 | 5.31 | 5.11 | 4.86 | 4.66 | 4.51 | 4.39 | 4.30 | 4.23 | 4.18 |

| $n$        | MRMP |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|            | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   |
| $2^1A_g^-$ | 5.10 | 4.26 | 3.68 | 3.19 | 2.80 | 2.50 | 2.25 | 2.04 | 1.86 | 1.70 | 1.56 | 1.43 |
| $1^1B_u^+$ | 5.25 | 4.57 | 4.17 | 3.87 | 3.60 | 3.38 | 3.18 | 3.00 | 2.84 | 2.69 | 2.56 | 2.43 |
| $1^1B_u^-$ | 6.06 | 5.30 | 4.68 | 3.98 | 3.53 | 3.10 | 2.79 | 2.51 | 2.27 | 2.05 | 1.86 | 1.69 |



**Figure vertical excitation energy of  $C_{2n}H_{2(n+1)}$**