

## 1P102 $\pi$ 結合の開裂に関する理論的研究

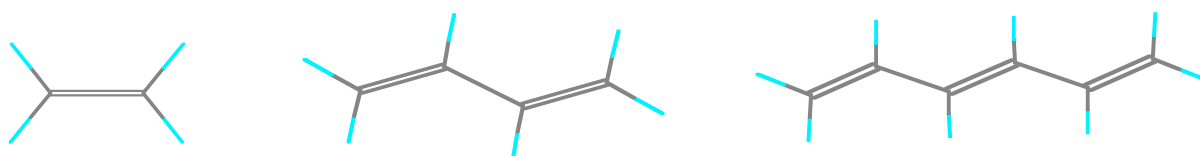
### —非制限計算と完全活性空間法及び TDDFT、CIS の比較研究

(阪大院理) ○浜本 智大, 庄司 光男, 小泉 健一, 前田 絵美,  
北河 康隆, 奥村 光隆, 山口 兆

【序】オレフィンの励起状態の研究は、分光学や光化学反応において非常に重要である。そして、光励起によって引き起こされるオレフィンの異性化反応においては、 $\pi$  電子を含んだ電子状態の変化が大きな役割を担っている。

$\pi$  電子系の励起状態は複雑であり、二重結合を一つしか持たないエチレンに関しても、その複雑さが見られる。例えばエチレンでは、二重結合が 90 度ひねられた構造において、最も低い一重項励起状態はイオン性を示すが、三重項と基底状態ではジラジカル性を示すことが知られている。

本研究で我々は小分子オレフィンであるエチレン、ブタジエン、ヘキサトリエンの励起状態および回転ポテンシャルに関して、第一原理計算を用いて解析した。これまでに我々は UHF、UDFT などの非制限計算を用いてこれらのオレフィンの基底一重項—三重項状態の交差型回転ポテンシャルを研究してきたが、今回 CASCI、CASSCF、CASPT2、TD-UBLYP、TD-UB3LYP、UCIS を用いて直接励起状態を計算することで、非制限計算との比較を行い、励起状態と回転ポテンシャルに関するより詳細な解析を行った。



【方法】非制限計算として UHF、UB3LYP、UBLYP、UMP4、UCCSD(T)を用い、エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエンの基底一重項—三重項の回転ポテンシャルを求めた。励起状態計算として CASCI、CASSCF、CASPT2、TD-UB3LYP、TD-UBLYP、UCIS を用い、同分子の励起エネルギーと回転ポテンシャルの計算を行った。回転ポテンシャルの計算は、開裂する二重結合を挟んで両側の原子団の二面角を 10 度ずつ回転させていくことで求めた。また、エネルギー分割を行い解析することで、異性化反応にどのエネルギーが大きく寄与しているのか考察した。

【結果】エチレンに関する非制限計算の回転ポテンシャルを Fig 1 に、各エネ

ルギーギャップを Table 1 (単位: eV) に載せた。UHF では、基底状態のエネルギーを他のエネルギーよりも相対的に低く見積もっていることにより、エネルギーギャップをうまく記述することができなかつた。また、UMP4 は一重項の回転ポテンシャルの軌跡が他の手法と異なるものとなった。この傾向はブタジエン、ヘキサトリエンでも同様であつた。

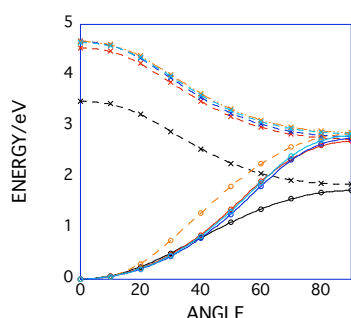
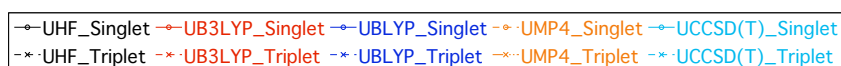


Table 1. Energy gap of ethylene

	S(0)-T(0)	S(0)-S(90)	S(0)-T(90)	S(90)-T(90)
UHF	3.492	1.746	1.860	0.114
UB3LYP	4.544	2.712	2.751	0.039
UBLYP	4.668	2.767	2.801	0.034
UMP4	4.672	2.854	2.885	0.031
UCCSD(T)	4.648	2.820	2.858	0.038
EXP.	4.360			

Fig 1. Rotation potential energy curve of ethylene

S( ) : Singlet(Angle) T( ) : Triplet(Angle)

-Unrestricted Method

次に、エチレンに関する UCIS、TD-UB3LYP、TD-UBLYP、の回転ポテンシャルを Fig 2 に載せた。励起エネルギーに関して、三重項  $\pi-\pi^*$  遷移では UBLYP、UB3LYP、UCIS の順に大きいが、それ以外の励起状態では UCIS、UB3LYP、UBLYP の順に大きい値となった。三重項  $\pi-\pi^*$  遷移では、どの手法においても bifurcation point から回転ポテンシャルの軌跡がうまく記述できなくなることがわかつた。

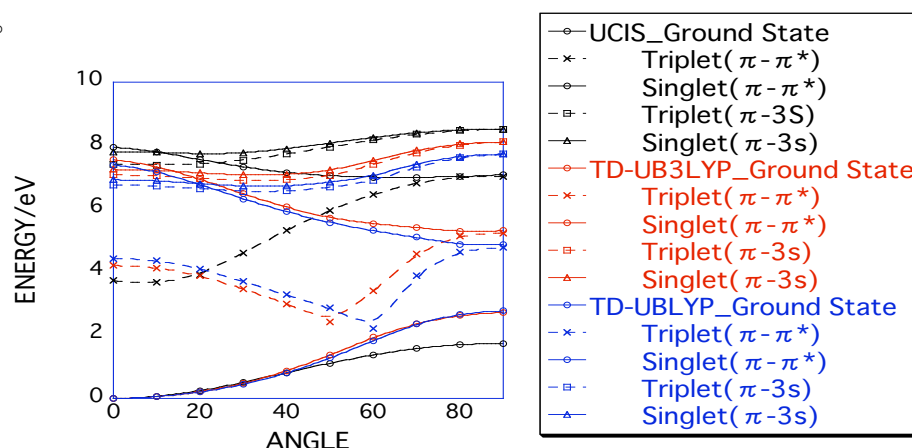


Fig 2. Rotation potential energy curve of ethylene - CIS, TDDFT

他の計算結果に関しては当日議論する。