

TTF カチオン二量体における電荷移動相互作用にもとづく赤外吸収強度変化の理論研究  
(千葉工大・工) ○齊所広之, 松澤秀則

【序】 テトラチアフルバレン (以下 TTF と略す) カチオンラジカル二量体を含む電荷移動錯体では, TTF の全対称振動 (C=C 伸縮など) の赤外吸収強度が極めて強く観測される。この特徴的な強度の増大は単に対称性の低下だけでは説明できず, electron-(intra)molecular-vibration coupling(EMV)の理論<sup>1)</sup>を用いて説明される。この理論では coupling 定数

$$g_{HOMO,i} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_i}} \left( \frac{\partial E_{HOMO}}{\partial Q_i} \right)$$

$Q_i$ : 振動モードの変位  $E_{HOMO}$ : HOMO のエネルギー準位

の変化が強度の増大に関係すると説明されているが, 振動モードの変位によって, なぜ HOMO のエネルギー準位が変化するのか, その原因は明らかになっていない。かつて我々は C=C 伸縮振動のモードの変位によって TTF カチオンラジカル二量体間で電荷移動が起こり, 変位に垂直方向の遷移モーメントが誘起され, 赤外強度が増大することを定性的に確認し, この電荷移動モデルに基づくモデルハミルトニアンを報告した。今回我々は, 非経験的分子軌道計算を用いて電荷移動モデルでの電荷移動量等を定量的に求め, さらに EMV 理論との関係を調べ, EMV における coupling 定数  $g$  の解釈を行ったので報告する。

【計算方法】 TTF 二量体のうち,  $(TTF^+)_2$  および  $(TTF)_2^+$  の可能な 3 種のモデル構造 ( $D_{2h}$  型,  $C_{2h}$  型および  $C_s$  型) のそれぞれについて最適構造を求めた後, 振動解析により二量体間の C=C の逆対称伸縮振動が著しく大きな赤外吸収強度をもつことを確認した。その後, 各モデルの 2 つの TTF の C=C 距離を, 一方を長く, 他方を短くすることで, 逆対称伸縮させ, その際の電荷移動量, 変位に垂直方向の双極子モーメントおよび HOMO のエネルギー変化を調べた。なお計算は B3LYP ( $D_{2h}$  型と  $C_{2h}$  型) および HF ( $C_s$  型) で, 基底関数に 6-311G\* を用いて行った。coupling 定数は, 計算結果から, HOMO の安定化エネルギー  $\delta$  を 0.0022eV,  $\omega$  を  $1378\text{cm}^{-1}$  と見積もり, transfer integral  $t=0.27\text{eV}$  とクーロン反発力  $U=1.42\text{eV}$  に文献値<sup>2)</sup>を用いて次式<sup>3)</sup>より計算した。

$$\delta = \frac{4t^2}{U} \frac{\Delta^2(U^2 - 4t^2)}{U^2(U^2 + 12t^2 - \Delta^2)}$$

$$g = \frac{\Delta}{2\sqrt{2\hbar\omega}}$$

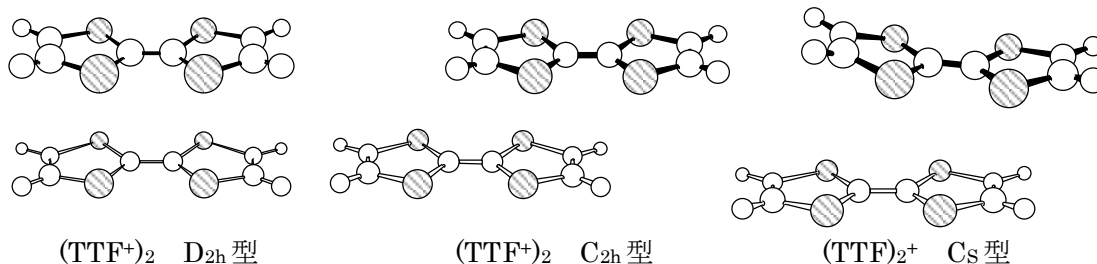


図1 TTF 二量体の各モデルの平衡構造

【結果と考察】 図1は(TTF<sup>+</sup>)<sub>2</sub>のD<sub>2h</sub>型とC<sub>2h</sub>型および(TTF)<sub>2</sub><sup>+</sup>のC<sub>s</sub>型の平衡構造である。(TTF<sup>+</sup>)<sub>2</sub>および(TTF)<sub>2</sub><sup>+</sup>ともに、D<sub>2h</sub>型とC<sub>2h</sub>型では、HOMO(SOMO)の電子は二量対の双方のTTFに非局在化して存在していた。C<sub>s</sub>型は(TTF)<sub>2</sub><sup>+</sup>のみが得られ、二量体の一方が中性、他方がカチオンラジカルとなった。またB3LYP法ではC<sub>s</sub>型は得られなかった。D<sub>2h</sub>型とC<sub>2h</sub>型ではC=Cの逆対称伸縮振動の赤外吸収強度が1700~5300km/molとなり、他の吸収強度に比べて極めて大きかった。一方C<sub>s</sub>型では同じモードの吸収強度が0.3~0.8km/molで、吸収が見られなかった。以下(TTF<sup>+</sup>)<sub>2</sub>のD<sub>2h</sub>型の結果を示しながら考察する。(TTF<sup>+</sup>)<sub>2</sub>のD<sub>2h</sub>型での逆対称C=C伸縮に対する各TTFの電荷の変化を図2に示した。C=C距離が長くなる側から短くなる側への電子が移動し、変位に対する電荷移動量は2.34e/Åと見積もることができた。変位による電荷移動は、変位に対して垂直な双極子モーメントを誘起し、双極子モーメントの変位に対する変化率は17.04D/Åで、これは赤外吸収強度を生じるのに十分な値である。したがってTTF間の電荷移動によって変位に垂直な双極子モーメントが誘起され、赤外吸収強度が増大することが明らかとなった。次にcoupling定数gの解釈のため、図3に(TTF<sup>+</sup>)<sub>2</sub>の逆対称C=C伸縮振動によるHOMOのエネルギー変化を示す。モードの変位によって、HOMOのエネルギー準位は変化し、振動モードの変位が大きくなるにつれて安定化する。HOMOのエネルギーの変化率は平均して0.19eV/Åとなり、このときのcoupling定数gはおよそ0.4を見積もられ、Lipariらが報告した0.62に近い値となった。なお、これまでの研究では、TTF単量体のHOMOのエネルギー変化が用いられていた。HOMOのエネルギー準位が低下するのは、電荷移動相互作用によると考えられ、電荷移動理論とEMV理論が密接に関係していることが推察される。なお発表では、(TTF<sup>+</sup>)<sub>2</sub>および(TTF)<sub>2</sub><sup>+</sup>のその他のモデルについても報告を行う。

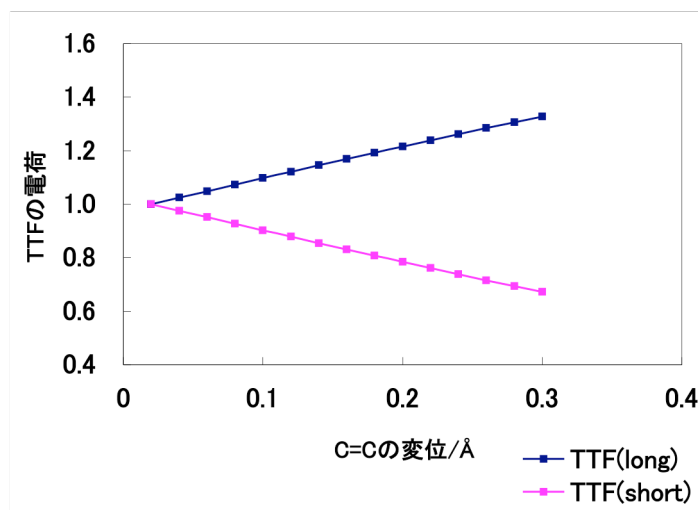


図2 モードの変位によるTTFの電荷の変化

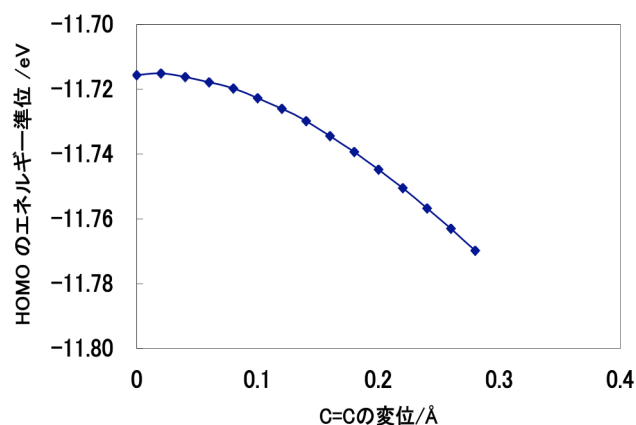


図3 モードの変位によるHOMOのエネルギー準位変化

モーメントの変位に対する変化率は17.04D/Åで、これは赤外吸収強度を生じるのに十分な値である。したがってTTF間の電荷移動によって変位に垂直な双極子モーメントが誘起され、赤外吸収強度が増大することが明らかとなった。次にcoupling定数gの解釈のため、図3に(TTF<sup>+</sup>)<sub>2</sub>の逆対称C=C伸縮振動によるHOMOのエネルギー変化を示す。モードの変位によって、HOMOのエネルギー準位は変化し、振動モードの変位が大きくなるにつれて安定化する。HOMOのエネルギーの変化率は平均して0.19eV/Åとなり、このときのcoupling定数gはおよそ0.4を見積もられ、Lipariらが報告した0.62に近い値となった。なお、これまでの研究では、TTF単量体のHOMOのエネルギー変化が用いられていた。HOMOのエネルギー準位が低下するのは、電荷移動相互作用によると考えられ、電荷移動理論とEMV理論が密接に関係していることが推察される。なお発表では、(TTF<sup>+</sup>)<sub>2</sub>および(TTF)<sub>2</sub><sup>+</sup>のその他のモデルについても報告を行う。

#### 【参考文献】

- 1) N. O.Lipari, et al., *Int. J. Quantum Chem.*, **11**, 583 (1977)
- 2) M. E. Kozlov, V. A. Ivanov, and K. Yakusi, *Physics Lett. A*, **214**, 167 (1996)
- 3) M. E. Kozlov, V. A. Ivanov, K. Yakusi, and M. Tokumoto, *Synthetic Metals*, **86**, 2177 (1997)