

図1は1量体でのTTFとTCNEの距離を変化させたときの基底状態及び電荷移動型(CT)励起状態のポテンシャルエネルギーを表している。CT励起状態はTTFのHOMO(π)からTCNEのLUMO(π^*)へのCT励起で最低励起状態である。TTFとTCNEの距離は基底状態で4.0Å、励起状態で3.6Åで安定であり、1量体に光が照射されると、TTFとTCNEとの距離が0.4Åも短くなる。これは1量体では結晶状態とは異なり、TTFとTCNEが自由に動けるため、CT励起によって電子供与体のTTFと電子受容体のTCNEが引き付け合うからだと考えられる。

等間隔で並んだ10量体の分子性結晶の平衡距離は約4.1ÅでTTF-CAの結晶の距離(3.6Å)と比較すると多少長くなっている。しかし、TTFからTCNEへの電子移動型の励起エネルギーは1.7~1.8 eVであり、これは多くの光誘起相転移を起こす物質の電子移動型の励起エネルギー(1.0~2.5 eV)と一致することから、TTF-TCNEがTTF-CAのモデル分子として問題ないと考えられる。

図2は等間隔に並んだ10量体の励起状態の強度を表している。励起エネルギーが少し高めに出ているが、これは計算レベルを下げたためである。振動子強度は結晶全体に広がった、全対称な最低励起状態のみ大きな値を持つことが分かる。このことは光誘起相転移がドミノ的ではなく、協奏的に起こる可能性があることを示唆している。発表当日は等間隔に並べた結果に加えて、異なる距離の結果も報告する。

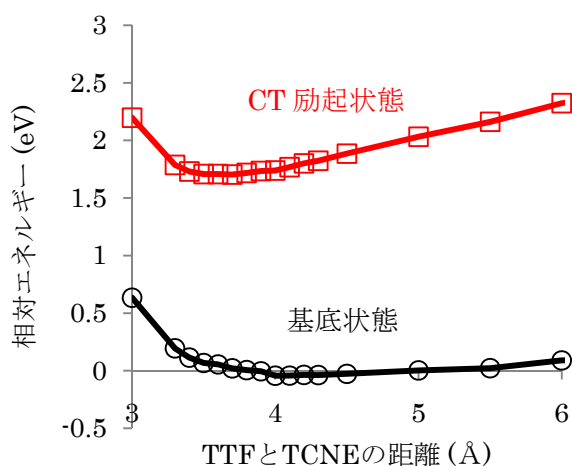


図1 1量体の基底・励起状態のポテンシャルエネルギー

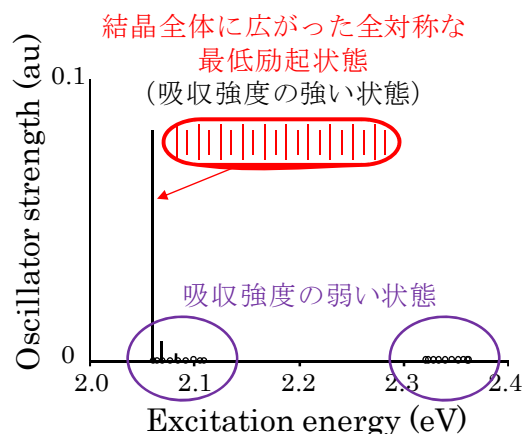


図2 10量体の励起状態

【参考文献】

- [1] E. Collet, S.Koshihara et al. *Science*, **2003**, 300, 612
- [2] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 59, 362.; **1979**, 67,329,334; *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2005**, 78, 1705.
- [3] M. Ehara, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *Theory and applications of Computational Chemistry, The First 40 Years*, Elsevier Oxford, 2005; p1099.
- [4] M. J. Frisch, et al. GAUSSIAN 03, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2003.
- [5] SAC-CI homepage. <http://www.qcri.or.jp/sacci/> (6/6/2005)
- [6] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 084104