

## 1P-100

### 一次元開殻一重項縮環共役分子系の開殻性と線形吸収ピークの 相関についての理論的研究

(阪大院基礎工) 岸本真悟, 岸亮平, 南拓也, 伊藤聡一, 村田裕介, 福田幸太郎, 中野雅由

### Theoretical study on the correlation between the open-shell character and the linear absorption peak of one-dimensional open-shell singlet condensed-ring conjugated molecules

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) Shingo Kishimoto, Ryohei Kishi,

Takuya Minami, Soichi Ito, Yusuke Murata, Kotaro Fukuda, Masayoshi Nakano

【序】縮環共役分子系は、幾何構造に応じて一重項基底状態 ( $S_0$ ) が開殻性を持つ場合があることが理論的、実験的に示唆されており、その特異な電子・光物性が注目を集めている [1]。我々は以前、基底状態の開殻性の指標であるジラジカル因子  $y$  [ $0$  (閉殻)  $\leq y \leq 1$  (完全開殻)] と各励起状態 ( $S_1, S_2, T_1$ )、線形および非線形光学応答の間の相関関係を、二電子二軌道モデルに基づく valence CI (VCI) 法の解析解により明らかにした [2, 3]。それによると、線形吸収の第一ピークに対応する

励起エネルギーは、 $y$  の増大に伴い低下した後上昇し、ピーク強度は単調減少するという結果を得た。本研究では、実在系における VCI 法の結果の妥当性を検討するため、一次元開殻一重項縮環共役分子系に注目する。閉殻の一次元  $\pi$  共役分子系では通常、サイズの増大に伴いピーク位置は低エネルギーシフトし、ピーク強度は増大すると予想されるが、開殻性の増大を伴う系ではピーク強度が単調増大しないという実在系も報告されており [4]、VCI 法による結果と定性的に一致している。ここでは、サイズに伴い  $y$  が増大する一次元縮環共役分子系として、図 1 に示す反芳香族性を有する Dicyclopenta-fused polyacene (DPA)、芳香族性を有する polyacene (PA) を対象に、開殻性と線形吸収特性の相関関係を議論する。また、多参照理論を含む各種励起状態計算法の適用性についても議論する。

【計算】環数  $N = 3 - 10$  の DPA、PA 系について、構造最適化を UB3LYP/6-311G\*法により行い、ジラジカル因子  $y$  を UHF/6-31G\*法による自然軌道の占有数から算出した。多参照理論においては、12 電子 12 軌道を用いた状態平均 CASSCF(12e,12o) 計算により求めた基底および励起状態波動関数から遷移双極子モーメントを算出し、多参照二次摂動法の 1 つである NEVPT2 法により励起エネルギーを算出した。比較のため、交換相関汎関数に B3LYP、LC-BLYP 汎関数を用いたスピン制限 (R) およびスピン非制限 (U) の TD-DFT 法についても計算を行った。以上の励起状態計算では 6-31G\*基底関数を採用し、Gaussian09 および MOLPRO パッケージを用いて行った。

【結果と考察】以前の研究により DPA と PA の特徴として、i) 同じ環数  $N$  では DPA の方が大きな  $y$  を示すこと (図 2)、ii) スピン分極の方向は DPA が分子長軸、PA は分子短軸方向であることが明らかとなっている [5]。

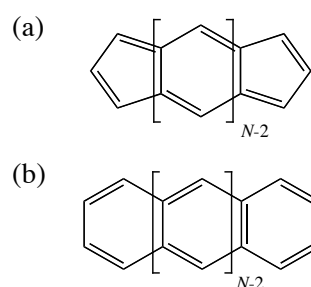


図 1. DPA (a) および PA (b) の構造

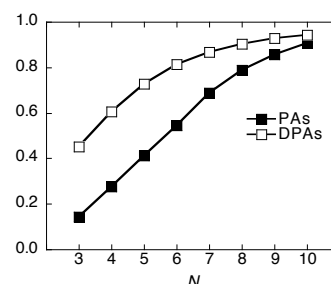


図 2.  $y$  の  $N$  依存性

図 3, 4 に第一ピークの励起エネルギーの結果を示す。両分子系ともに鎖長の増大に伴い励起エネルギーが低下する傾向が得られた。励起エネルギーは  $N$  の増大に伴い収束する傾向にあるが、 $y$  の値が大きい DPA では PA に比べて早く収束した。このことは DPAの方が PA よりも  $y$  が常に大きいことと関係する。VCI 理論では  $y$  が大きい領域で励起エネルギーが増大するが、NEVPT2 法の結果を参照とすると、今回検討した  $N$  の範囲内では増大は見られなかった。各種計算法の結果を比較すると、スピン非制限 TD-DFT 法では、スピン非制限解の出現点(分岐点)以降すぐに励起エネルギーの収束が始まる。特に LC-UBLYP では Hartree-Fock 交換項の効果により UB3LYP よりも  $N$  の小さい領域で分岐点が現れ、PA では励起エネルギーが  $N=6$  以降で上昇に転じている。

図 5, 6 に遷移双極子モーメントの大きさの計算結果を示す。 $N$  の増大に対して DPA では大きく増大するのに対し、PA の値は大きく変化しない。これは遷移双極子モーメントの向きがスピン分極の方向と同じく、DPA では分子の長軸方向であるのに対し、PA では分子の短軸方向となりサイズ依存性が小さいためと考えられる。各計算法による結果の比較より、DPA ではスピン制限 TD-DFT 法で著しく増大するのに対し、多参照計算とスピン非制限 TD-DFT 法では増大が抑えられる結果が得られた。二電子二軌道モデルによる解析から、この系の遷移双極子モーメントのサイズ依存性は、サイズの増大に伴う HOMO-LUMO 間の 1 電子遷移双極子モーメントの増大と、基底状態での多電子励起配置の寄与の増大に起因する状態間の波動関数の重なり減少の両方が寄与すると考察される。一方、PA ではスピン制限 TD-DFT の結果はほぼ一定値をとり、スピン非制限 TD-DFT は分岐点以降で減少する結果を与えた。CASSCF 法の結果は  $N$  に対して振動しており、サイズに対する変化量が小さいこの系については、CASSCF レベルでのサイズ依存性に対する定量的な議論が難しいことがわかる。より詳細な考察やその他の多参照理論による計算結果との比較は当日報告する。

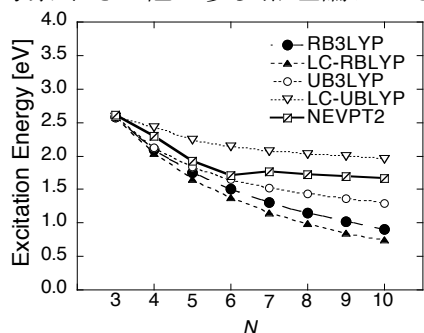


図 3. 第一ピーク位置の  $N$  依存性 (DPA)

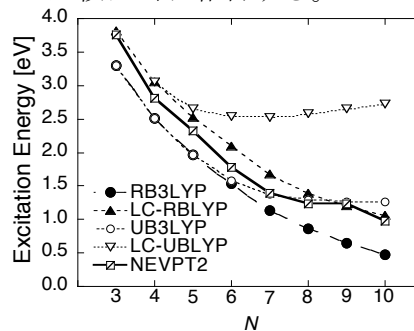


図 4. 第一ピーク位置の  $N$  依存性 (PA)

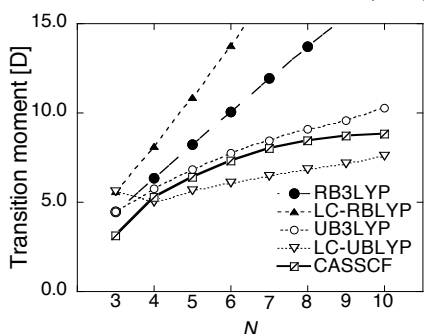


図 5. 遷移双極子モーメントの  $N$  依存性 (DPA)

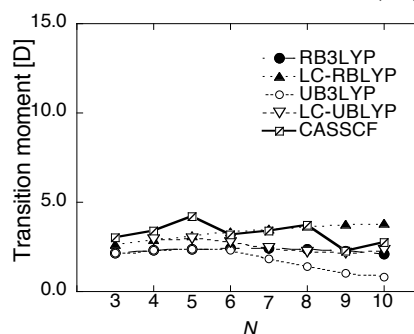


図 6. 遷移双極子モーメントの  $N$  依存性 (PA)

【参考文献】[1] C. Lambert., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2, 50 (2011). [2] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.*, 99, 033001 (2007); M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.*, 131, 114316 (2009). [3] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* 125, 074113 (2006). [4] T. Takahashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* 8928, 127 (2005). [5] S. Motomura et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20575, 13 (2011).