

## 2P-088 非対称開殻一重項分子系の励起エネルギー及び励起プロパティ ーのジラジカル因子依存性の理論研究

(阪大院基礎工) 中野 雅由

### Theoretical Study on the Diradical Character Dependence of Excitation Energies and Properties of Asymmetric Open-Shell Singlet Molecules

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) Masayoshi NAKANO

**【序】** 最近、開殻一重項性をもつ分子系が従来の閉殻系と異なる特異な光学物性（巨大な非線形光学物性や長波長光吸収など）を示すことが理論及び実験から明らかになってきた。これらの特徴は、励起エネルギーや遷移プロパティの基底状態におけるジラジカル因子 ( $y$ ) に対する依存性に基づいて理論的に説明できる。ジラジカル因子は、理論的に定義される化学指標の一つであり、対称系の場合、トランスファー積分  $t$  と有効クーロン反発  $U$  の比の関数で記述され、電子の局在化の程度（すなわち電子相関の程度）を表す[1]。すなわち、 $y$  は 0 と 1 の間の値をとり、0 は閉殻、1 は完全ジラジカル、中間の値は中間のジラジカル性を表す。以前の研究により、対称 2 サイトジラジカル系の 2 電子 2 軌道 valence configuration interaction (VCI) モデルにおいて求められた、3 つ一重項状態と 1 つの三重項状態の波動関数とエネルギーの解析解を用いて、励起エネルギーと遷移モーメントのジラジカル因子に基づく表式を求め、これらの  $y$  依存性をもとに非線形光学応答特性の  $y$  依存性を明らかにした[1b]。その結果、「対称開殻一重項分子系の微視的な三次非線形光学効果の起源である第二超分極率  $\gamma$  がそのジラジカル因子  $y$  に強く依存し、中間ジラジカル領域で従来の閉殻系や完全開殻系と比べて大きな値を与える」という新たな構造- 特性相関を得た[1a, b]。この結果は、フェナレニル環やグラフェンナノフレイクを含む多環式炭化水素、遷移金属- 金属結合を含む系など様々なモデルおよび実在の一重項開殻分子系の高精度量子化学計算の結果により実証され、さらに、三次非線形光学効果の一つである二光子吸収 (TPA) の測定において、開殻性をもつジフェナレニル化合物が開殻対照系に比べて 2 桁以上の大きな TPA 断面積（同サイズの無置換炭化水素系で世界最大級）を示すことが明らかになったことで実験的にも確かめられた[1c]。以上の結果に基づき、開殻一重項分子系の開殻性に基づく特異な光学的・磁氣的性質が将来のフォトニクスやスピントロニクスへの応用面から注目を集めている[2]。現在、安定な開殻一重項分子系の骨格の提案、ジラジカルを超えるマルチラジカル性の効果、開殻性を化学的・物理的摂動により制御する方法など様々な観点から研究が進展している。

一方、これまで検討されてきた開殻一重項分子系は対称(スピン分極方向に対して対称)な構造をもつ系であり、非対称性をもつ系については電場効果など[3]を除いて殆ど検討されていない。一般に、非対称構造（従って非対称電荷分布をもつ）においてもジラジカル性は出現するため、まず、最小モデルである非対称（異核）2 サイトジラジカルモデルにおける非対称性が基底・励起状態の波動関数とエネルギーに及ぼす効果、すなわち、励起エネルギーや遷移プロパティに及ぼす効果を明らかにすることが重要である。本研究は、以前の対称ジラジカルモデルを拡張し、一般に非対称な場合も含めたモデルを構築し、非対称性が励起エネルギーや遷移プロパティに及ぼす効果を解明する。

【非対称2サイトジラジカルモデル】 サイトA, Bの原子軌道を $\chi_A, \chi_B$ とし、まず、A, Bが等核(対称系)の場合の結合性(g)、反結合性(u)軌道をもとに局在化自然軌道(LNO)  $a, b$ を定義する[1b]。非対称系の場合は、 $\chi_A, \chi_B$ は非等価となるが、これらを用いたハミルトニアン行列要素に非対称性が反映される。解の波動関数は、先に定義したMO基底 $\{g, u\}$ あるいはそれから求めたLNO基底を用いたVCI行列の対角化による配置混合により記述されるが、系が非対称性を持つ場合は、対称系での解の形を使っているため基底状態は $|g\bar{g}\rangle$ に対して2電子励起配置 $|u\bar{u}\rangle$ だけでなく1電子励起配置 $|g\bar{u}\rangle$ も混合する。非等価のA, Bサイトに対応して、1電子コアハミルトニアン行列要素( $h_{aa}, h_{bb}$ )や各サイトでのオンサイトクーロン反発( $U_{aa}, U_{bb}$ )などはサイト依存にする。LNO表示でのVCI行列の対角化により、励起エネルギーや遷移モーメントは、以下の無次元量により記述される。

$$\frac{2K_{ab}}{U} \equiv r_K (\geq 0), \quad \frac{|t_{ab}|}{U} \equiv r_t (\geq 0), \quad \frac{h}{U} \equiv r_h (\geq 0), \quad \frac{U_a}{U_b} \equiv r_U (\geq 0) \quad (1)$$

ここで、 $h \equiv h_{bb} - h_{aa} \geq 0$ ,  $U \equiv (U_a + U_b)/2$ とする。非対称性が無くなれば従来の対称系の無次元量と等しくなる。ジラジカル因子 $y$ は一般の非対称系では、 $(r_K, r_t, r_U, r_h)$ の関数であるが、対称系( $r_U = 1, r_h = 0$ )の場合は、

$$y_s = 1 - \frac{4r_t}{\sqrt{1+16r_t^2}} \quad \text{for } r_U = 1, r_h = 0 \quad (2)$$

となる。非対称系の場合の $y_s$ を擬ジラジカル因子(対称系ではジラジカル因子に合致する)とすると、あらゆる無次元化物理量を4つの独立な無次元変数( $r_K, y_s, r_U, r_h$ )により記述することができる。例として、 $(y_s, r_K, r_U) = (0.6, 0.0, 1.0)$ の場合の無次元化一重項励起エネルギー、遷移モーメント、双極子モーメント差および非対称系のジラジカル因子 $y_a$ の非対称性依存性(いまの場合コアハミルトニアンの差の大きさに対応する $r_h$ 依存性)を図1に示す。これらの変化の原因や他のパラメータ依存性については当日報告する。

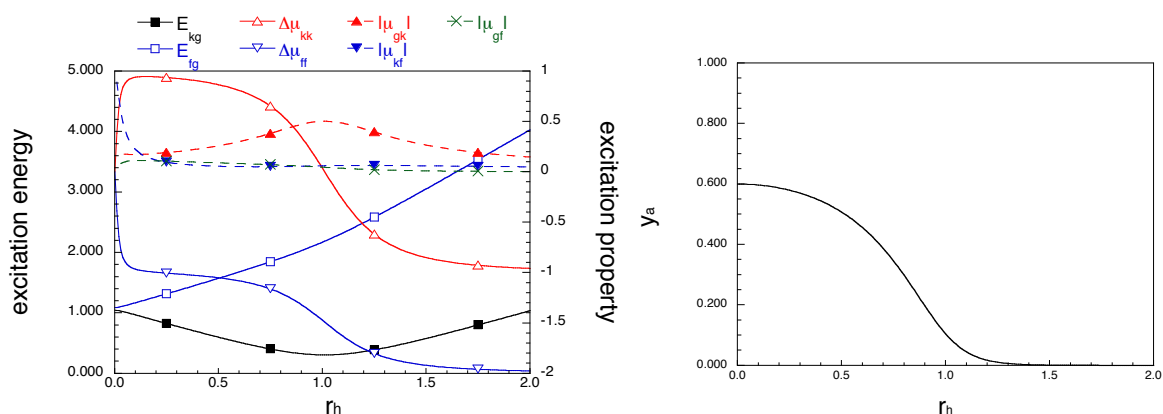


図1.  $(y_s, r_K, r_U) = (0.6, 0.0, 1.0)$ の場合の一重項状態 $\{g(\text{ground}), k, f\}$ に関する励起エネルギー( $E_{ig}$ )、遷移モーメントの大きさ( $|\mu_{ij}|$ )、双極子モーメント差( $\Delta\mu_{ii} \equiv \mu_{ii} - \mu_{gg}$ )、ジラジカル因子 $y_a$ の $r_h$ 依存性。

【参考文献】 [1] (a) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005). (b) M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). (c) K. Kamada et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 19, 3544 (2007). [2] C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011). [3] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1094 (2011).