

2P113

1,3-ジラジカル骨格を持つ開殻分子系の基底・励起状態
電子構造と光学応答特性に対する置換基導入効果の理論研究

(阪大院基礎工*, 広島大院理**) ○齋藤真和*, 岸亮平*, 森田啓介*, 安倍学**,
中野雅由*

Theoretical study of substituent effects on the ground and excited state electronic structures
and optical response properties of open-shell 1,3-diradical compounds

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ. *, Graduate School of Science,
Hiroshima Univ. **) ○Michika Saito*, Ryohei Kishi*, Keisuke Morita*, Manabu Abe**,
Masayoshi Nakano*

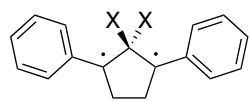
【序】近年我々は、新規な三次非線形光学(NLO)分子材料の設計指針として分子の開殻性に注目してきた。開殻性の程度は、化学結合の不安定性と対応するジラジカル因子 y [$0(\text{閉殻}) \leq y \leq 1(\text{開殻})$]によって定量的に評価できる。以前の研究で我々は、2 サイトモデルに基づいて、開殻分子系の y と分子レベルの三次 NLO 特性の指標である第二超分極率 γ との相関(y - γ 相関)明らかにした[1, 2]。この y - γ 相関に基づいて、開殻性を有する多環式芳香族炭化水素(PAH)系における二光子吸収(三次 NLO 効果の一種)特性の著しい増大といった実験が報告され始めている[3]。一方、実在開殻系における理論計算では、静電場に対する応答についての検討例は多いが、励起状態の電子構造と仮想遷移過程を詳細に解析した研究は少ない。2 サイトモデルによる解析から、開殻分子系では、基底状態(**g**)、HOMO→LUMO の 1 電子励起が主配置となる励起状態(**k**)、および HOMO→LUMO の 2 電子励起が主配置となる励起状態(**f**)の 3 状態を経由する仮想遷移過程が、 γ に対して主に寄与すると考えられる[1, 2]。実在系においてこれらの状態間の励起状態エネルギーや遷移モーメント、双極子モーメント差といった電子遷移特性を検討することは、振動電場に対する動的な応答特性を理解する上で非常に重要である。

本研究では、実在開殻系として 1,3-ジラジカル化合物に着目する。1,3-ジラジカル化合物は局在化ジラジカルの一環で、HOMO-LUMO (HL)ギャップが小さく、一般に一重項状態が不安定で短寿命である。一方、C2 炭素に対する電子求引性の置換基導入が、軌道相互作用により HL ギャップが増大させ、一重項状態を長寿命化させる機構が見出された[4]。これは C1-C3 炭素間の π 結合的相互作用の増大によるものであり、開殻性の変化と関係がある。以前に我々は、図 1 に示す X が異なる 3 種類の 1,3-ジラジカル系において、置換基 X により系の開殻性が変化すること、中間の y を持つ系で静的 γ が著しく増大することを理論計算により明らかにした[5]。本研究では、この増大機構をより詳細に検討するため、置換基導入が励起エネルギーや遷

移モーメント、双極子モーメント差といった電子遷移特性に与える影響を検討する。

【モデル系・計算手法】 図1に示す系**1a-1c**について、最低一重項の構造最適化と振動数計算をUB3LYP/6-311G* レベルで行った。得られた最適化構造に対し、ジラジカル因子 y はLC-UBLYP/6-31+G*レベルで求めたLUNOの占有数から算出した。各状態(g, k, f)の波動関数は状態平均(SA-)CASSCF(2,2)法により求め、状態g-k間、k-f間の遷移モーメント μ_{gk}^z 、 μ_{kf}^z を算出した。各状態のエネルギーは多参照二次摂動論であるNEVPT2法により算出し、励起エネルギー E_{kg} 、 E_{fg} を求めた。以上の励起状態計算は6-31+G*基底関数を用い、Molproプログラムパッケージを用いて行った。

【結果】 計算結果を表1に示す。置換基Xの種類により y は大きく変化し、X = Hは完全開殻性、X = OH, Fは中間開殻性と異なる開殻性を示した。次に励起エネルギーを比較した。励起エネルギーの計算結果より、 y の増大に伴い E_{kg} 、 E_{fg} どちらも低下し、 y が1に近づくにつれて、これらの値は同じ値に収束する傾向が見られた。2サイトモデルに基づく解析解では、完全開殻の場合 E_{kg}/U 、 E_{fg}/U は同じ値に収束する結果が得られており、本計算による結果と定性的に一致する (U : 有効クーロン反発)。次に、遷移モーメントの z 軸(C1-C3結合軸)方向成分の結果を比較した。まず $|\mu_{gk}^z|$ に関しては、 y の増大に伴い大きく値が低下する結果が得られた。特に完全開殻である**1a**では $|\mu_{gk}^z|$ が1 D程度と、他の系に比べて小さな値を取っている。これに対し $|\mu_{kf}^z|$ では、 y の増大に対して値が増大する結果が得られた。また、すべての系において $|\mu_{kf}^z| > |\mu_{gk}^z|$ となり、励起状態間の遷移モーメントの方が大きくなる結果が得られた。以上の結果は、2サイトモデルに基づく遷移モーメントのジラジカル因子依存性の結果と定性的に良く一致しており、これは局在化ジラジカル系の電子構造が2サイトモデルによって良く記述出来るためと考えられる。発表では、CAS空間など計算手法の依存性や両端フェニル基のパラ位への非対称なドナー/アクセプター置換基導入が電子遷移特性に与える影響についても報告する。



1a X = H
1b X = OH
1c X = F

図1. 系の構造

表1 y および各遷移特性の計算結果

	y [-]	E_{kg} [eV]	E_{fg} [eV]	$ \mu_{gk}^z $ [D]	$ \mu_{kf}^z $ [D]
1a	0.967	1.76	1.83	1.24	19.7
1b	0.720	2.06	2.35	4.97	18.2
1c	0.638	2.29	2.72	5.98	17.5

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [2] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013). [3] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3544 (2007). [4] M. Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 574 (2003); M. Abe, *Chem. Rev.* **113**, 7011 (2013). [5] M. Nakano et al., AIP conference proceeding CP963, **2**, 102 (2007); 岸ほか 日本化学会 第93春季年会, 名古屋, 1D2-42 (2014); 齋藤ほか 日本化学会 第93春季年会, 名古屋, 1D2-44 (2014).