

3E07

開殻分子からなる多層型分子集合体の 光応答特性についての理論研究

(阪大院基礎工*、奈良高専・物質化学工学科**)

○岸亮平*、森田啓介*、米田京平**、中野雅由*

Theoretical study on the optical response properties of multi-layered molecular aggregates
composed of open-shell compounds

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ. *,

Department of Chemical Engineering, Nara National College of Technology**)

○Ryohei Kishi*, Keisuke Morita*, Kyohei Yoneda**, Masayoshi Nakano*

【序】近年、非線形光学 (NLO) 材料の設計指針として分子の開殻性に注目が集まっている。開殻性の程度はジラジカル因子 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。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 特性を表す第二超分極率 γ との相関 (y - γ 相関) 明らかにした[1]。この相関に基づき、ジフェナレニル分子を始めとする開殻多環式芳香族炭化水素系における二光子吸収特性の著しい増大という実験が報告された[2]。

一方ジフェナレニル分子系では、多量体を形成した際の各モノマー上の不対電子を介した共有結合的分子間相互作用の効果も興味深い。実際、固体結晶中のジフェナレニル分子系 (IDPL) では、分子面間距離 (3.137 Å) が通常の C-C 原子間 van der Waals 半径の和 (3.4 Å) を大きく下回ることが実験的に明らかとなり、強い共有結合性の分子間相互作用の存在が示唆される[3]。以前に我々は、この系の分子間の π 共役電子カップリングが系の静的 γ 値を増大させる機構を見出した[4]。さらに近年、モノラジカル種であるフェナレニルが層状の分子集合体を形成した場合の面間距離 R に対する y と静的 γ 値の依存性を議論し、中間の y を示す R の領域において静的 γ 値が著しく増大することを見出した[5]。このような増大は閉殻分子系からなる集合体では見られなかったことから、各モノマー上の不対電子を介した共有結合的分子間相互作用が静的 γ 値の増大に寄与していると考えられる。本研究では、これら開殻分子からなる集合体における構造-光応答特性相関を、励起状態計算に基づく励起エネルギー、遷移モーメントと仮想遷移過程の解析から議論する。

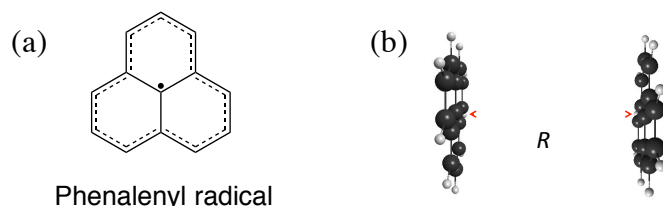


図 1. フェナレニル分子 (a) およびアンチ型のダイマー構造 (b)

【計算】まず、最も単純な分子集合体モデルとして、単体でモノラジカル種であるフェナレニル分子のダイマーを検討した。分子構造は単体のフェナレニル分子をUB3LYP/6-31G*法によって最適化したものを用い、各モノマーの構造は固定し、アンチ型に配向させ距離 R のみを変化させた (図 1b)。開殻分子系の光応答に対する仮想遷移過程において、重要な寄与を与えると考えられる一重項基底状態 (S_0) および第一 (S_1)、第二 (S_2) 励起状態の波動関数を状態平均(SA-)CASSCF/6-31+G*レベルで求め、励起エネルギーは単状態 NEVPT2 法により算出した。また、ジラジカル因子 y は S_0 状態の CASSCF 波動関数から得られた最低非占有自然軌道 LUNO の占有数として求めた。

【結果】まず、分子面間の開殻性に強く関わる軌道である HOMO と LUMO を CAS 空間としてとった場合[CAS(2,2)レベル]について検討する。図 2 にジラジカル因子 y の R 依存性を示す。本系の開殻性は、検討した面間距離の範囲 ($2.5 \text{ \AA} \leq R \leq 6.0 \text{ \AA}$) で閉殻から完全開殻まで変化した。図 2 に S_1 、 S_2 の励起エネルギー E_{S1} 、 E_{S2} の結果を示す。これより、どちらも R の増大に伴い一度低下した後上昇する結果が得られた。また、両者は $R \sim 4.0 \text{ \AA}$ 以降ではほぼ同じ値を取る結果が得られた。図 3 には S_0 - S_1 間および S_1 - S_2 間の遷移モーメントの大きさ $|\mu_{S_0-S_1}|$ 、 $|\mu_{S_1-S_2}|$ についてもそれぞれ示した。 $|\mu_{S_0-S_1}|$ は $R = 3.0 \text{ \AA}$ 付近までは大きな変化は見られないが、その後 R の増大に伴い減少して 0 に向かって収束する結果が得られた。一方、励起状態間の $|\mu_{S_1-S_2}|$ については、 R に対してほぼ線形に増大する結果が得られた。以上の結果は、 H_2 の結合解離過程における励起エネルギーと遷移モーメントの変化[1]と同様の傾向を示しており、共有結合性の分子間相互作用が本系の低励起状態間の遷移特性に強く影響することを示している。以上の状態間を経由する仮想遷移過程の解析や計算手法の依存性の詳細は当日報告する。

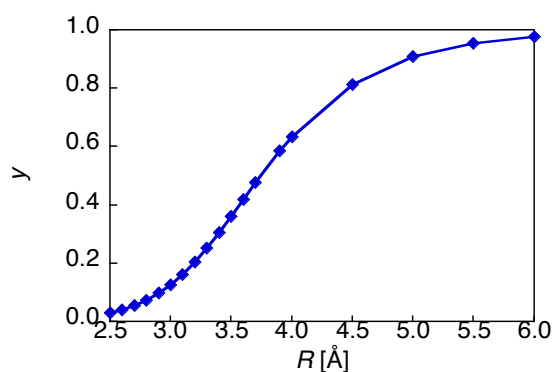


図 2. ジラジカル因子の R 依存性

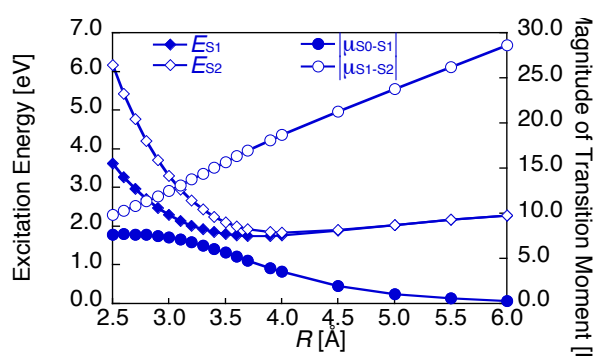


図 3. 励起エネルギー、遷移モーメントの R 依存性

【参考文献】[1] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 0741113 (2006); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [2] K. Kamada et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 3544 (2007). [3] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005). [4] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **454**, 97 (2008). [5] K. Yoneda et al., *Chem.–Eur. J.* DOI:10.1002/chem.201402197 (2014).