

との相関についての理論研究

(阪大院基礎工) ○中野 雅由

Theoretical study on the relationships between open-shell nature, magnetic interaction, and third-order nonlinear optical properties of asymmetric open-shell molecules

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Masayoshi Nakano

【序】これまでの研究より、開殻一重項分子系の非線形光学 (NLO) 応答は、従来の閉殻系の応答に比べて顕著に増大する可能性が予測され[1]、最近、実験により、複数の開殻一重項分子において実証されるようになった[2]。さらに、新しい開殻系として、非対称性を有する開殻一重項系の非線形光学物性 (分子レベルでは超分極率) は、開殻性を表すジラジカル因子に対する依存性に加え、非対称性にも依存することが明らかとなり、また、中間開殻性を有する非対称分子系は、従来の閉殻非対称系はもとより、対称な開殻分子系に比べてもさらに顕著な増大を示すことが予測された[3]。一方、三次非線形光学物性の分子レベルでの起源である第二超分極率 γ は、対称系では、ジラジカル因子や非対称性だけでなく、基底状態の磁氣的相互作用とも密接に関係することが判明している[1a]。そこで本研究では、2サイトモデルを用い、非対称性、開殻性、基底状態の磁氣的性質 (交換相互作用) に対する第二超分極率 γ の依存性を解明し、非対称開殻系に基づく新規の NLO 物質の設計指針の構築を目指す。

【モデルと方法】 サイト A, B の原子軌道 χ_A, χ_B からなる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 [3]。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}) や有効クーロン反発 (U_a, U_b)、交換相互作用 (K_{ab})、トランスファー積分 (t_{ab}) などを用いて、以下の無次元化パラメータを導入する。

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

ここで、 $h \equiv h_{bb} - h_{aa} \geq 0$, $U \equiv (U_a + U_b)/2$ とする。LNO 表示での Valence configuration interaction (VCI) 行列の対角化により、励起エネルギー、遷移モーメント、双極子モーメント差を求め、これらの無次元量に対する依存性を明らかにする。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、 r_t の関数となる[1a]。この対称系の場合のジラジカル因子を擬ジラジカル因子 y_S と呼び、 r_t の代わりに用いる。ここでは、非対称性は r_h により記述される (すなわち $r_U = 1$) と仮定して、(y_S, r_K, r_h) に対する依存性を明らかにする。これまでの研究では、 $r_K = 0$ と仮定し、(y_S, r_h) に対する依存性について明らかにしてきたが、本研究では加えて磁氣的相互作用 (r_K) 依存性についても検討する。

【結果】図1に各 y_s (非対称性がないと仮定したときの擬ジラジカル因子) における無次元化 γ の非対称性 (r_h) に対する依存性を示す。 $r_K = 0$ の場合は、 γ は、はじめ非対称性が増加するにつれて正に増大し、正のピークを取った後は減少し、 $r_h = 1$ で負の極値をとり、その後、再び増加し、 $r_h = 1$ に対して鏡面对称の振る舞いを示すことがわかる。これは基底状態の性質が $r_h = 1$ を境にジラジカル性 (中性) から双性イオン性へ変化することに起因することが判明している [3]。無次元化交換相互作用 r_K が増加するにつれて、この負の極値を与える r_h の値が減少する傾向が見られるが、これは、先の基底状態の性質の変化が r_K の増大とともに、より小さな非対称性において生じることを示唆している。また、 γ の正及び負のピーク値は、 r_K の増加とともに増大し、正のピーク値は非対称になることがわかった。

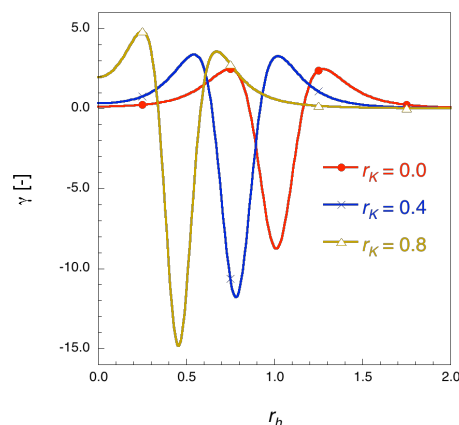


図1. $r_K = 0.0, 0.4, 0.8$ における無次元化 γ の非対称性 (r_h) に対する依存性。

図2に、一重項状態の無次元化 γ の $y_s - r_K$ 面上での等値線を異なる非対称性 ($r_h = 0.0 - 1.0$) に対して示す。非対称性が大きくなるにつれて等値線の間隔が狭くなりピーク値が増大する。また緑の曲線は S-T gap が 0 となる線であり、その下 (上) 側では一重項 (三重項) 基底状態となる。また、非対称性が増加すると、 γ が負の領域が拡大し、 r_K が小さい領域でも負の大きな γ を取るようになる。 $|\gamma|$ の最大値を与えるのは三重項基底状態を持つ系の一重項励起状態 (中間から大きなジラジカル性をもつ) であり、この実現には、非対称性が小さい領域では、大きな r_K が必要であるが、非対称性が大きい領域では、比較的小さな r_K でよいことが示唆される。詳細は当日報告する。

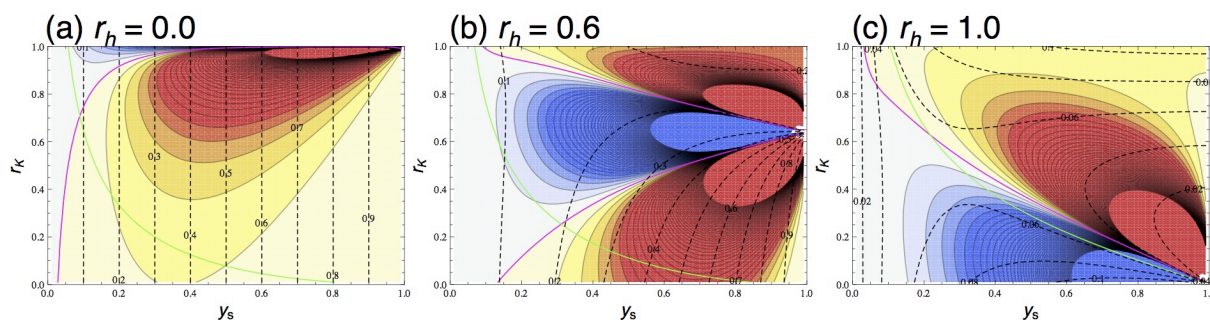


図2. $r_h = 0.0, 0.6, 1.0$ の場合の一重項状態の無次元化 γ の $y_s - r_K$ 面上の等値線 (赤色 : 正、青色 : 負) . 緑線は S-T gap = 0, 黒点線は非対称系の y の等値線を表す。

【参考文献】

- [1] (a) M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). (b) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005). (c) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010). (d) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **136**, 0243151 (2012). (e) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. Lett.* (Perspective) DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00956. [2] (a) K. Kamada et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 19, 3544 (2007) (b) K. Kamada et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 232 (2013). (c) Z. Sun, et al. *J. Mater. Chem.* **22**, 4151 (2012). [3] M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013).