

3P109

ラジカル 1 次元鎖の励起状態と光吸収に関する理論的研究

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³, 京大 ESICB⁴) ○五十幡 康弘¹, 中井 浩巳¹⁻⁴

Theoretical study on excited states and photoabsorption of radical one-dimensional chains

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, RISE, Waseda Univ.², JST-CREST³, ESICB⁴)

○Yasuhiro Ikabata¹, Hiromi Nakai¹⁻⁴

【緒言】

安定な有機ラジカルであるトリオキソトリアンギュレン (TOT) 誘導体^[1]の結晶は、近赤外領域に強い光吸収を示す。この吸収は、結晶中でラジカルが 1 次元積層構造を形成することに由来すると考えられる。我々はこれまでに、ラジカル間の相互作用が強く二量化するトリ-*tert*-ブチル体やトリ-*n*-ブトキシ体について、近赤外光を吸収する機構を量子化学計算により明らかにした^[2]。一方、TOT の臭素置換体 (Br₃TOT) も 1 次元積層構造を形成するが、不対電子間の相互作用が小さく、ラジカル間の距離が均等である点が異なる。このような系は強相関電子系の一種であり、単一行列式に基づく励起状態理論を直接適用することはできない。本研究では、TOT 誘導体などのラジカルで構成される 1 次元鎖に対して、量子化学計算とモデルハミルトニアンを組み合わせた解析を行い、励起状態や光吸収の性質を明らかにする。

【理論的背景】

強相関電子系の代表的なモデルとして Hubbard モデル^[2]がある。ハミルトニアンは

$$\hat{H} = \sum_{p,\sigma} [t_{p,p+1}(a_{p\sigma}^\dagger a_{p+1,\sigma} + a_{p+1,\sigma}^\dagger a_{p,\sigma}) + \varepsilon_p n_p + U_p n_p (n_p - 1)/2] \quad (1)$$

と与えられる。式(1)において p はサイト(各々のラジカルに対応), σ はスピン, t は共鳴積分である。 ε はサイトエネルギー, U はオンサイトクーロン反発, n はサイトの電子数である。サイトが均等に並んだ 1 次元系では、最も低い電荷移動励起エネルギーに対応する光学ギャップ E_g が解析的に得られている^[3]。その表式は

$$E_g = U + 4t - 8t \int_0^\infty \frac{J_1(\omega)}{\omega} \left[1 + \exp\left(-\frac{U}{2t}\omega\right) \right]^{-1} d\omega \quad (2)$$

である。ここで J_1 は Bessel 関数または円筒関数と呼ばれる特殊関数である。基底状態から電荷移動状態への電子励起は遷移モーメントが大きく、結晶におけるラジカル積層構造の長波長吸収に対応すると考えられる。

2つのサイト a, b に 2 電子が存在する系を考えると、一重項と三重項のエネルギー差よりラジカル間のスピнкаップリング定数 J_{ab} と Hubbard モデルのパラメータに以下の関係が成立する。

$$2J_{ab} = \frac{U}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2} \quad (3)$$

光吸収のピーク波長に対応するエネルギーを E_g とし、磁化率曲線から J_{ab} を得ることで、式(2), (3)を用いて U と t の実験値が決定される。

本研究では、二核金属錯体における磁氣的相互作用の解析で行われている Hubbard パラメータの決定法^[4]を Br₃TOT の二量体に適用する。前述の 2 電子 2 軌道系について、Kohn-Sham DFT などの単配置理論では、非制限三重項解, 非制限 broken-symmetry (BS) 解, 閉殻一重項解が得られ

る。一重項と三重項のエネルギー差は、サイト間の交換相互作用 K_{ab} を導入すると

$$E_{\text{singlet}} - E_{\text{triplet}} = \frac{U}{2} + 2K_{ab} + 2t_{ab} \quad (4)$$

と表される。BS 解と三重項のエネルギー差は、 $|t_{ab}/U| \ll 1$ における摂動論から

$$E_{\text{BS}} - E_{\text{triplet}} = -\frac{2(t_{ab})^2}{U} + K_{ab} \quad (5)$$

となる。共鳴積分は、スピン対称性を満たす三重項状態の SOMO エネルギーの差から得る。本研究では、非制限三重項解の Kohn-Sham 軌道エネルギー ε を用いて次式で求めた。

$$t_{ab} = \frac{1}{4}(\varepsilon_g^{\alpha, \text{HOMO}-1} + \varepsilon_g^{\beta, \text{LUMO}} - \varepsilon_u^{\alpha, \text{HOMO}} - \varepsilon_u^{\beta, \text{LUMO}+1}) \quad (6)$$

【結果と考察】

Br_3TOT の二量体を結晶構造から抜粋し、DFT 計算を行い各種パラメータを決定した。交換相関汎関数は M06、基底関数は cc-pVTZ である。また、Fig. 1 に示す系について二量体を high layer、周囲を low layer とした ONIOM 計算を行った。Low layer の記述には UFF と M06/6-31G(d,p) で決定した RESP 電荷を用いた。Table 1 に計算結果を実験値とともに示す。DFT 計算による Hubbard パラメータは実験値とよく一致しており、 t_{ab} と U の比は電子相関が大きいことを示している。ONIOM 計算では、 E_g がわずかに減少する一方で、 J_{ab} は実験値に近づいた。このように、ONIOM 計算とモデルハミルトニアンによって Br_3TOT の光吸収と磁気的性質を定性的に正しく再現できた。

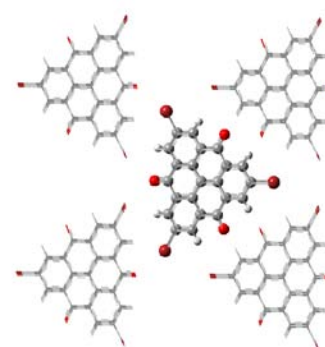


Fig. 1. The system calculated by the ONIOM method. Each column consists of 12 radicals. Two central radicals were defined as the high layer.

Table 1. Hubbard parameters and optical gap of the Br_3TOT column structure.

	U [eV]	t_{ab} [eV]	$ t_{ab}/U $	E_g [eV]	$2J_{ab}$ [K]
M06/cc-pVTZ	1.109	-0.062	0.056	0.879	-61
ONIOM(M06:UFF)	1.102	-0.067	0.060	0.858	-95
Exp.	1.226	-0.065	0.053	0.984	-169

【参考文献】

- [1] Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, *Nat. Mater.* **10**, 947 (2011).
- [2] Q. Wang, Y. Iwabata, T. Yoshikawa, A. Ueda, T. Murata, K. Kariyazono, H. Okamoto, Y. Morita, H. Nakai, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, PHYS 756, Honolulu (USA), December 2015.
- [3] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- [4] Z. G. Soos, S. Ramasesha, *Phys. Rev. B* **29**, 5410 (1984).
- [5] C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, R. Caballol, *J. Chem. Phys.* **116**, 3985 (2002).

【謝辞】

Br_3TOT の光吸収スペクトルおよびスピンカップリング定数の実験値は、愛知工業大学の森田靖教授から提供を受けた。ここに感謝の意を表す。