

## 開殻一重項分子系におけるFaraday効果の理論的研究

阪大院基礎工

○高椋章太, 中野雅由

### Theoretical Study on Faraday Effect in Open-Shell Singlet Systems

○Shota Takamuku, Masayoshi Nakano

*Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science,  
Osaka University*

**【Abstract】** In previous studies, we have investigated the relationship between the electronic structure, especially open-shell singlet nature, and the nonlinear optical properties. From the results, we obtain the design guideline “intermediate open-shell nature” for enhancing the nonlinear optical properties based on the strong correlations between the diradical character ( $y$ ) and the excitation properties. Such excitation properties are also known to relate with the Faraday effect, which is a kind of magneto-optical phenomena. Then, we achieve a speculation that we can also control Faraday effect and construct a design guideline for Faraday effect based on the diradical character. To verify this speculation, we conducted quantum chemical calculations for Verdet constant ( $V$ ), which is the property for the Faraday constant, using a stretched  $H_2$  model. It is found that the  $V$  also correlates with  $y$  and the magnitude of  $V$  has a maximum in the intermediate diradical character region.

#### 【序】

Faraday 効果は磁気光学効果の一つであり、光エレクトロニクスへの応用が期待されている現象である。これらを実現するには大きな Faraday 効果を示す(Verdet 定数( $V$ )の大きさが大きい)物質が必要であり、無機固体を中心として探索が進められてきた。特に近年では、高分子や液晶分子において大きな  $V$  を有する物質の報告[1]がなされるようになったが、分子レベルでの構造-特性相関は未だ十分に解明されていない。

近年、我々は電子状態の開殻性を基にした、高活性な非線形光学材料の分子設計指針を提案してきた[2]。開殻系の電子状態を特徴付ける指標としてジラジカル因子  $y$  (閉殻の電子状態で  $y = 0$ 、完全に結合が解離した完全開殻の電子状態で  $y = 1$ ) を用い、2サイトジラジカルモデルの解析から、 $y$  は励起エネルギーや励起プロパティと強く相関することがわかった。これを基に  $y$  と非線形光学特性 (分子レベルでは超分極率) の相関が解明され、 $y$  が中間的な値をもつ領域で高い非線形光学特性を示すという新しい設計原理が得られた。Verdet 定数も分子の励起特性と関係するため、非線形光学特性の場合と同様に開殻性による設計指針の構築が期待される。

そこで本研究では、Verdet 定数と開殻性との関係を明らかにすることを目的とし、 $y$  を閉殻から開殻領域まで変化できる  $H_2$  解離モデルを用い、開殻性と Verdet 定数の相関を量子化学計算を用いて検討した。

#### 【計算方法】

H<sub>2</sub>分子の原子間距離( $R$ )を 0.3–4.0 Å の領域で変化させることで  $y$  を変化させる。各距離における  $y$  および Verdet 定数を、Full-CI/aug-cc-pVQZ 法により算出した。Verdet 定数は入射する光のエネルギーに依存するため、本研究では 0.5–3.5 eV の間で入射光エネルギーを変化させて値を算出した。計算には DALTON を用いた。

### 【結果・考察】

Figure 1 は各原子間距離におけるジラジカル因子  $y$  の値を示す。平衡核間距離付近( $R \sim 0.75$  Å)で  $y = 0.021$  のほぼ閉殻であり、そこから  $R$  の増大とともに  $y$  は増大し、 $R = 4.0$  Å で  $y = 0.977$  のほぼ完全開殻の電子状態へと変化することがわかった。これは原子間距離の伸長に伴って結合的な相互作用が弱まっていくことと対応している。

Figure 2 は各入射光エネルギーにおける  $|V|$  の  $R$  依存性を示したものである。得られた結果から、全ての入射光エネルギーにおいて、 $R < 1.9$  Å の領域では  $R$  の増大とともに  $|V|$  が単調に増大すること、 $R = 1.9$  Å で  $|V|$  が極大値をとり、 $R > 1.9$  Å においては  $R$  の増大とともに  $|V|$  が単調に緩やかに減少することが明らかとなった。閉殻性との関係をより詳細に調べるため、各入射光エネルギーにおける  $|V|$  の  $y$  依存性をプロットした (Figure 3)。この結果からも明らかなように、閉殻領域から  $y$  が増大するにつれて  $|V|$  が増大し、中間的な開殻性を有する領域( $y = 0.353$ )において極大を取り、それ以降  $y$  の増大に伴って  $|V|$  が緩やかに減少することがわかった。ほぼ閉殻の領域である平衡核間距離付近 ( $R = 0.75$  Å,  $y = 0.021$ ) での  $|V|$  に比べて、 $|V|$  の極大値は 5 倍程度の増大がみられ、入射光エネルギーが 3.5 eV のときに 5.8 倍程度と最も大きな増大を示した。これより、Verdet 定数がジラジカル因子  $y$  と相関し、中間的な開殻性を有する領域で極大値を取ることが明らかとなった。詳細な機構の解析結果については当日報告する。

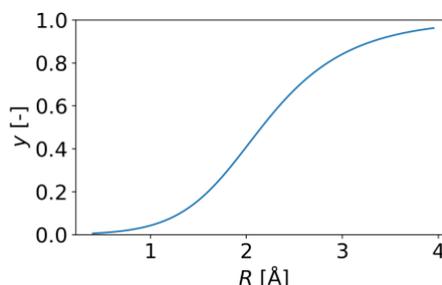


Figure 1. Relationship between diradical character  $y$  and inter atomic distance  $R$ .

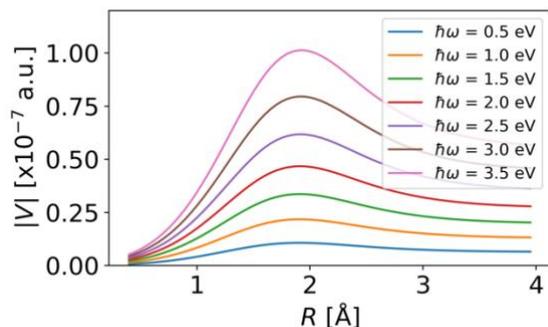


Figure 2. Dependence of inter atomic distance  $R$  and Verdet constant  $V$  in each induced light energy.

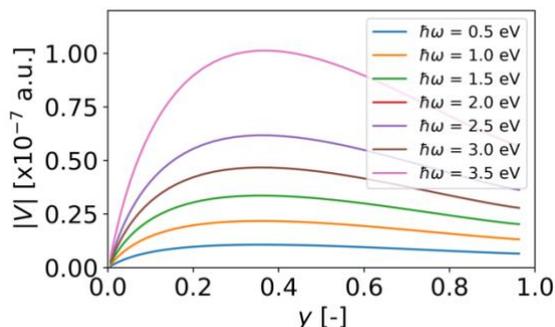


Figure 3. Dependence of diradical character  $y$  and Verdet constant  $V$  in each induced light energy.

### 【参考文献】

- [1] S. Vandendriessche *et al.* *Chem. Mater.* **25**, 1139 (2013); C-H Lim *et al.* *Nano. Lett.* **16**, 5451 (2016); P. Wang *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6501 (2018).  
 [2] M. Nakano *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); M. Nakano *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3236 (2015).