

## スピン非制限 CC2 法による一重項開殻分子系の光応答物性計算についての理論研究

(阪大院基礎工<sup>1</sup>・阪大基礎工<sup>2</sup>・阪大 QIQB<sup>3</sup>・阪大 CSRN<sup>4</sup>) ○岸 亮平<sup>1,3</sup>・横山 麻紗子<sup>1</sup>・吉田 航<sup>1</sup>、清水 陽介<sup>1</sup>・池内 雅登<sup>2</sup>・正田 迅己<sup>2</sup>・中野 雅由<sup>1,3,4</sup>

Theoretical Study on the Spin-Unrestricted CC2 Calculations of Optical Response Properties of Open-Shell Singlet Molecules (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, <sup>2</sup>School of Engineering Science, Osaka University, <sup>3</sup>QIQB, Osaka University, <sup>4</sup>CSRN, Osaka University) Ryohei Kishi<sup>1,3</sup>, Masako Yokoyama<sup>1</sup>, Wataru Yoshida<sup>1</sup>, Yosuke Shimizu<sup>1</sup>, Masato Ikeuchi<sup>2</sup>, Jinki Shoda<sup>2</sup>, Masayoshi Nakano<sup>1,3,4</sup>

Recently, open-shell molecules have attracted attention as novel optical functional materials. Generally, it is difficult to apply the spin-unrestricted (U)CCSD/CCSD(T) methods to the calculations of optical response properties of medium-/large-sized open-shell molecules, whereas applicability of DFT method to the problem has not been sufficiently clarified. In this study, we examine applicability of the UCC2 method, which is known as an approximation of UCCSD method, to the calculations of optical response properties of open-shell molecules.

**Keywords:** Open-Shell Molecules; Spin-Unrestricted CC2 Method; Optical Response Properties; (Hyper)Polarizability

近年、一重項開殻分子のジラジカル因子 ( $y$ ) に基づく新奇光機能分子の設計に注目が集まっている。これらの系の合成・単離は未だ容易ではなく、理論・計算による物性予測や機構解明が不可欠である。しかし、機能発現が期待される大きなサイズの開殻分子系に対しては、高精度 *ab initio* 電子相関法である UCCSD/UCCSD(T)法の適用は困難であり、また各種 DFT 法の適用限界も十分調べられていない部分が多い。本研究では、UCCSD 法に対する近似である UCC2 法の開殻分子系の三次非線形光学物性計算への適用をもとに、中程度のサイズの系における各手法の適用性について比較検討した。まず、以前の研究で静的第二超分極率 ( $\gamma$ ) の  $y$  依存性について検討した、*p*-quinodimethane (*p*QM, Fig. 1a) の環外 C-C 結合を伸長させたモデル<sup>1)</sup>で比較を行った。UCC2 レベルでの全エネルギーは CFOUR v2.1<sup>2)</sup>を用いて計算し、有限場法により静的  $\gamma$  を算出した。Fig. 1b に各計算法の静的  $\gamma$  の  $y$  (PUHF レベルで算出) 依存性を示す。これより、 $y$  の小さな領域では絶対値で 2 倍程度の差が見られるものの、UCCSD/UCCSD(T)法で得られた  $y$  の中間領域でピークを持ちその後減少する傾向は<sup>1)</sup>、UCC2 法でも再現されることがわかった。発表では、*p*QM 分子での比較の詳細や、より大きなサイズの開殻分子系における適用性についても議論する。

まず、以前の研究で静的第二超分極率 ( $\gamma$ ) の  $y$  依存性について検討した、*p*-quinodimethane (*p*QM, Fig. 1a) の環外 C-C 結合を伸長させたモデル<sup>1)</sup>で比較を行った。UCC2 レベルでの全エネルギーは CFOUR v2.1<sup>2)</sup>を用いて計算し、有限場法により静的  $\gamma$  を算出した。Fig. 1b に各計算法の静的  $\gamma$  の  $y$  (PUHF レベルで算出) 依存性を示す。これより、 $y$  の小さな領域では絶対値で 2 倍程度の差が見られるものの、UCCSD/UCCSD(T)法で得られた  $y$  の中間領域でピークを持ちその後減少する傾向は<sup>1)</sup>、UCC2 法でも再現されることがわかった。発表では、*p*QM 分子での比較の詳細や、より大きなサイズの開殻分子系における適用性についても議論する。

1) Nakano M. et al., *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 885.

2) Matthews D. A. et al., *J. Chem. Phys.*, **2020**, *152*, 214108.

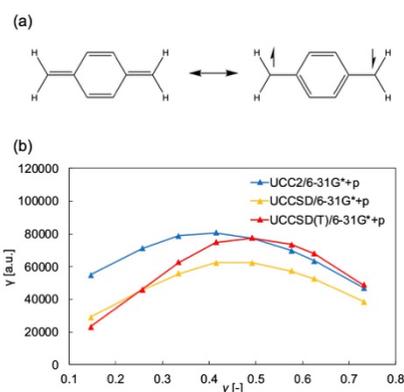


Fig. 1. *p*QM 分子 (a), 静的  $\gamma$  の  $y$  依存性 (b).