

計算化学によるラジカル置換基が分子の開殻性に与える影響の評価

(京大院工) ○篠塚 智仁・清水 大貴・松田 建児

In silico evaluation of the effect of radical substituents on the open-shell characters of molecules (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Tomohito Shinozuka, Daiki Shimizu, Kenji Matsuda

The open-shell character y of molecules correlates with its physical properties such as singlet fission and nonlinear optical responses. In this study, we employed pentacene as a model molecule with moderate open-shell character ($y = 0.287$) and investigated the effect of various radical substituents on y values evaluated by occupation numbers of natural orbitals at the UBHLYP/6-311G(d,p) level. Compared to non-radical substituents, radical substituents significantly altered the open-shell character of pentacene. Specifically, substitution of spin-delocalized radicals such as dicyanomethyl radicals decreased the y value, while substitution of spin-localized radicals such as nitronyl nitroxide increased it. The origin of the differences in y values will be reported.

Keywords : Open-shell character; Radical; Quantum calculation

分子の開殻性 y は一重項分裂や非線形光学応答といった物性と相関があることが報告されている。¹⁾ 本研究では中程度の開殻性 ($y = 0.287$) を持つペンタセンをモデル分子として、ラジカル置換基による開殻性への影響を自然軌道 (UBHLYP/6-311G(d,p)) の占有数で評価したところ、非ラジカル性の置換基と比べてラジカル置換基が大きく開殻性を変化させることが予測された。具体的にはジシアノメチルラジカルのようなスピン非局在ラジカルを置換すると y が減少し、ニトロニルニトロキシドのようなスピン局在ラジカルを置換すると y が増加した (Figure 1)。原因を探るため ROBHHLYP/6-311G(d,p) レベルでの軌道エネルギーを見ると、非局在ラジカルについてはラジカル軌道がペンタセンのフロンティア軌道と相互作用し HOMO-LUMO ギャップが増大することで y が減少したと解釈できる。一方で局在ラジカルにおいてはエネルギーギャップの変化は小さく、 y の増大の解釈にはスピン分極効果を考慮した議論が必要だと考えられ、詳細を当日報告する。

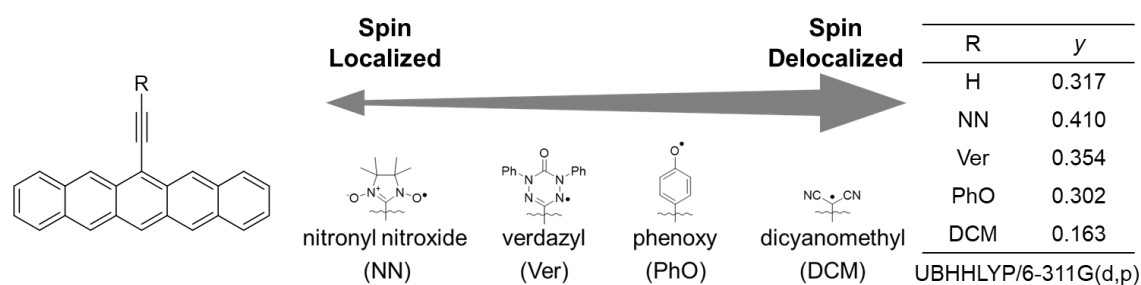


Figure 1. Open-shell character y of pentacenes substituted with various radical substituents evaluated from the occupation numbers of natural orbitals.

1) M. Nakano, *Chem. Rec.*, **2017**, 17, 27.