

2P116

一重項ジラジカル状態における rhombic 型および bow-tie 型グラフェンナノフレークの三次非線形光学特性の理論的研究

(阪大院基礎工<sup>1)</sup>、阪大院理<sup>2)</sup>、産総研<sup>3)</sup>、FUNDP<sup>4)</sup>)

○ 米田京平<sup>1)</sup>、永井広梓<sup>1)</sup>、福井仁之<sup>1)</sup>、南拓也<sup>1)</sup>、岸亮平<sup>1)</sup>、高橋英明<sup>1)</sup>  
久保孝史<sup>2)</sup>、鎌田賢司<sup>3)</sup>、太田浩二<sup>3)</sup>、Champagne Benoît<sup>4)</sup>、Botek Edith<sup>4)</sup>  
中野雅由<sup>1)</sup>

【緒言】これまで、将来のフォトニクスデバイスの基本物質が示す物性として重要な非線形光学 (NLO) 効果について、その機構解明や新しい物質設計指針の構築を目指して、実験・理論両面から盛んに研究されてきた。従来の物質は殆どが閉殻分子系に基づくものであったが、最近、我々は開殻分子系の新規の非線形光学物性の理論を構築し、構造-特性相関の解明を進めてきた。特に、一重項ジラジカル分子系に関しては、三次非線形光学効果の分子レベルの起源である第二超分極率  $\gamma$  が顕著なジラジカル因子( $y$ )依存性を示すことが種々のジラジカル分子系やモデル系に対する量子化学計算より明らかになった[1]。ジラジカル因子  $y$  はジラジカル性の程度を表す理論的に定義される指標で、0 (閉殻系) と 1 (完全開殻系) の間の値をとる。我々の構造-特性相関は、「 $y$  が中間の値をもつ一重項ジラジカル分子は閉殻系や完全開殻系より大きな  $\gamma$  を示す」というものであり、現在、実在系を含め様々な分子系について理論的、実験的に検討を行っている。

一方、近年、新たな 2 次元電子系として研究が盛んに行われているグラフェンにおいては、様々な幾何構造をもつ有限サイズのグラフェンナノフレーク (GNF) が、そのジグザグ端に不対電子が局在分布することが理論的研究により予測されている[2]。これはジグザグ端を持つ GNF が開殻分子系であることを示唆している。我々の以前の研究より、いくつかの GNF が中間ジラジカル性を有することが予測された[3]。本研究では 2 つの三角形 GNF ブロックからなる rhombic 型および bow-tie 型 GNF の開殻一重項状態のスピン分極、ジラジカル因子、第二超分極率  $\gamma$ 、に関して、構造依存性やこれらの間の関係について量子化学的手法により検討した。

【計算方法】図 1 に rhombic 型および bow-tie 型 GNF の構造を示す。両分子は  $D_{2h}$  対称性を保つように UB3LYP 法により構造最適化を行い、ジラジカル因子および第二超分極率の計算はその構造を用いて行う。UHF 法における自然軌道の HOMO および LUMO の占有数からジラジカル因子  $y$  を算出し、また第二超分極率の長軸方向テンソル成分  $\gamma_{xxxx}$  は UBHandHLYP 計算によるエネルギーを用い、Finite-Field (FF) 法を用いて求めた。これまでの研究から、UBHandHLYP 法が中間および大きなジラジカル性をもつ開殻系に対し、より高精度な計算手法である UCCSD(T)法による  $\gamma$  値を半定量的に再現することが確かめられている。全ての計算において、基底関数には 6-31G\*を用いた。

【結果と考察】両分子の  $y$  および  $\gamma_{xxxx}$  の計算結果を表 1 に示す。Rhombic 型 GNF が中間ジラジカル性を示すのに対し、bow-tie 型 GNF はほぼ純粋ジラジカル性を示す結果となった。これまでの研究より  $y$  値はジグザグ端の長さが長くなるほど純粋ジラジカル状態に近づく傾向が有るが、今回用いた 2 つの GNF はほぼ同サイズのジグザグ端を持つ。従って、この 2 つの GNF における  $y$  値の大きな差異は、ジラジカル因子の強い構造依存性を示唆している。次に、両者の一重項状態における  $\gamma_{xxxx}$  値を比較すると、中間の  $y$  値を持つ rhombic 型 GNF が純粋ジラジカル状態に近い bow-tie 型 GNF に比べて倍近い値を示している。また、一重項状態から三重項状態へのスピン状態の変化に対して、bow-tie 型 GNF において、 $\gamma_{xxxx}$  値の変化はほとんど無視できるが、rhombic 型 GNF では著しい低下を見せる。これらの結果における  $\gamma_{xxxx}$  値の  $y$  依存性およびスピン状態依存性は、これまでに得られた開殻 NLO 物質系のもつ特徴と非常に良く一致している。

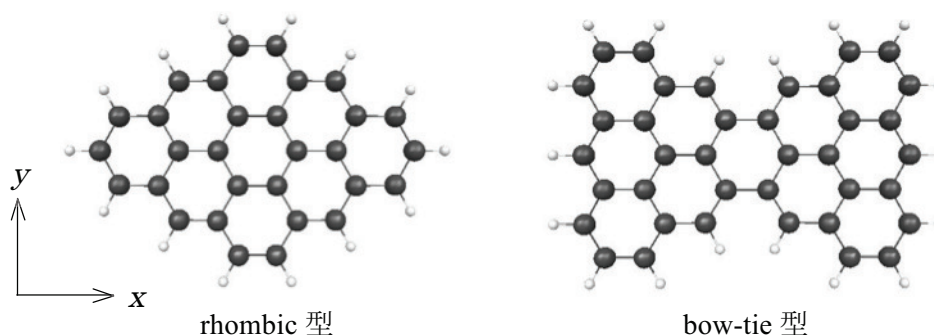


図 1. Rhombic 型および bow-tie 型グラフェンナノフレークの構造

表 1. 両分子のジラジカル因子  $y$ [-]および各スピン状態における第二超分極率  $\gamma_{xxxx}$  [ $\times 10^3$ a.u.]

Molecule	Spin state	$y$	$\gamma_{xxxx}$
Rhombic	Singlet	0.418	452
	Triplet		115
Bow-tie	Singlet	0.970	199
	Triplet		191

#### 【参考文献】

- [1] M. Nakano, R. Kishi et al., J. Phys. Chem. A 109, 885 (2005); M. Nakano et al., Phys. Rev. Lett. 99, 033001 (2007); M. Nakano, et al., Chem. Phys. Lett. 443, 95 (2007)
- [2] J. Hachmann, J. J. Dorando et al., J. Chem. Phys. 127, 134309, (2007), D.-E. Jiang, S. Dai et al., J. Phys. Chem. A 112, 332 (2008) ; J. Chem. Phys. 127, 124703 (2007)
- [3] M. Nakano et al., Chem. Phys. Lett. 467, 120 (2008); H. Nagai et al., Chem. Phys. Lett. in press,