

## 三角形グラフェンナノフレークからなるマルチラジカル分子系の開殻性と三次非線形光学特性についての理論的研究

(阪大院基礎工<sup>1)</sup>、阪大院理<sup>2)</sup>、産総研関西センター<sup>3)</sup>)

○ 米田京平<sup>1)</sup>、福井仁之<sup>1)</sup>、南拓也<sup>1)</sup>、岸亮平<sup>1)</sup>、久保孝史<sup>2)</sup>、  
鎌田賢司<sup>3)</sup>、太田浩二<sup>3)</sup>、中野雅由<sup>1)</sup>

【緒言】これまで非線形光学 (NLO) 物質の開発や機構の解明を目指した実験および理論研究が数多くなされ、様々な物質の探索が行われてきたが、従来の物質はその殆どが閉殻分子系に基づくものであった。近年我々は未開拓の開殻分子系の新規の非線形光学物性の理論を構築し、その構造-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、i) 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  $\gamma$  が開殻性の指標であるジラジカル因子 ( $y$ ) に対し顕著な依存性を示すこと、ii) ジラジカル因子が中間の値を持つ系において、閉殻系 ( $y=0$ ) や完全開殻系 ( $y=1$ ) に比べ  $\gamma$  が著しく増大すること、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]。

一方、近年、単層グラファイトであるグラフェンが、新たな電子デバイスの基本物質として注目され、中でも有限サイズ分子であるグラフェンナノフレーク (GNF) の物性の構造やサイズ依存性が盛んに研究されている。GNF 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]が、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。実際、我々のこれまでの研究より、いくつかの GNF が一重項ジラジカル状態を持つことが計算から確認された。また、サイズの大きな GNF においては複数のラジカル対からなるマルチラジカル性の発現ならびに、それに対応したより複雑な  $\gamma$  の変化が予測されており[3]、新規 NLO 物質として GNF は非常に興味深い対象であると考えられる。

本研究では三角形 GNF を構成単位とし、これを一次元的に複数個連結した種々のモデル分子系に対して、量子化学的手法を用いてそのジラジカル因子やスピン分極、第二超分極率  $\gamma$  を計算・解析し、それらの相関について検討した。

【計算方法】図 1 に各 GNF の構造を示す。各分子は U/RB3LYP 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  $\gamma$  の計算は、LC-UBLYP 法に

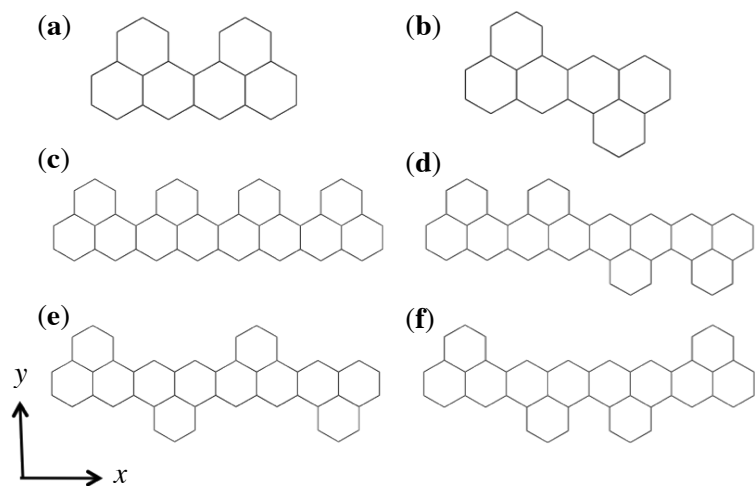


図 1. グラフェンナノフレークの構造

て行う。ジラジカル因子を自然軌道解析による非占有軌道 LUMO+ $i$  ( $i=0,1,\dots$ ) の占有数  $n_{\text{LUMO}+i}$  と定義し、マルチラジカル性を複数のジラジカル因子  $y_i$  に基づき解析する。また  $\gamma$  の長軸方向テンソル成分  $\gamma_{xxx}$  は電場下で算出された分子の全エネルギーを用いた Finite-Field (FF) 法により求めた。今回用いた LC-UBLYP 法に関してはこれまでの研究により、より高精度な計算手法である UCCSD(T)法の結果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、基底関数は 6-31G\*を用いる。

【結果と考察】一重項状態における各分子の  $y_i$  と  $\gamma_{xxx}$  の計算結果を表 1 に示す。なお全分子において  $i \geq 2$  の  $y_i$  はほぼ 0 近い値となった。これまでの研究における GNF のジラジカル性については、ジグザグ端の有無やサイズ依存性など比較的単純な構造-特性相関の研究が殆どであったが、今回の結果は、同一サイズのジグザグ端を持った GNF においても  $y_i$  値に大きな差異が見られることを示しており、ジラジカル因子のより複雑な構造依存性が示唆された。次に、 $\gamma_{xxx}$  値を比較すると、分子 **a, b** および分子 **c, d, e, f** の組はそれぞれほぼ同じの共役長（長軸方向）であるにも関わらず、値に著しい違いが見られ、特に中間の開殻性を持つ分子 **e** は純粋テトララジカル状態に近い分子 **c** に比べて 8 倍近く増大することが判明した。以上の結果から、GNF 系の開殻性と  $\gamma$  値の顕著な構造依存性が明らかになり、GNF ユニット連結様式の制御による新たな非線形光学材料の設計が期待される。詳細は当日報告する。

表 1. 各分子（一重項）のジラジカル因子  $y_i$  [-] と第二超分極率  $\gamma_{xxx}$  [ $\times 10^4 \text{a.u.}$ ]

分子	$y_0$	$y_1$	$\gamma_{xxx}$
<b>a</b>	0.919	0.018	13.4
<b>b</b>	0.101	0.009	30.7
<b>c</b>	0.999	0.947	72.0
<b>d</b>	0.999	0.235	136
<b>e</b>	0.302	0.118	570
<b>f</b>	0.145	0.117	204

【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.* **489**, 212 (2010)