

2P-115

フルオレン骨格をもつ開殻一重項縮環共役炭化水素の

非線形光学応答についての理論的研究

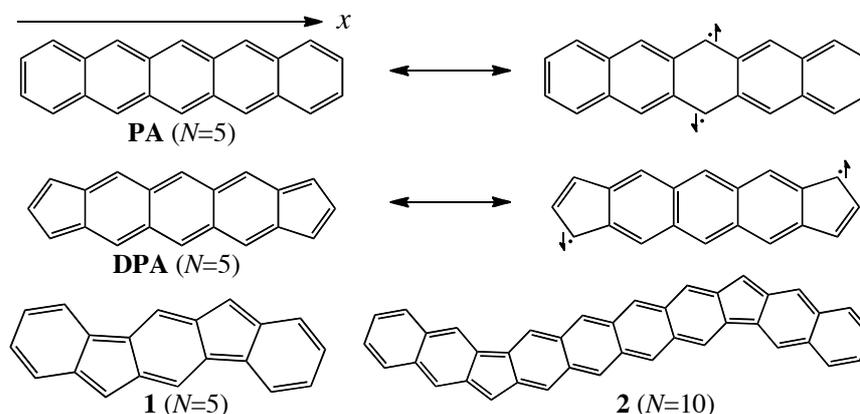
(阪大院基礎工) 福田 幸太郎、米田 京平、南出 秀、岸 亮平、中野 雅由

Theoretical study on the nonlinear optical properties of open-shell singlet condensed-ring conjugated hydrocarbons with fluorene structures

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) Kotaro Fukuda, Kyohei Yoneda, Shu Minamide, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano

【序】非線形光学 (NLO) 効果は超高速光スイッチや三次元メモリなど将来の光エレクトロニクスへの応用が期待される重要な現象であり、優れた NLO 物性を有する化合物の探索が実験、理論の両面から盛んに行われている。これまでに当研究室では新しい NLO 系として開殻一重項化合物に注目し、三次 NLO 効果の微視的起源である第二超分極率 γ と開殻性の間に強い相関関係があり、中間的な開殻性を有する化合物が顕著な γ の増大を示すことを理論的に明らかにした[1]。開殻性は量子化学計算によって求められるジラジカル因子 y ($0 \leq y \leq 1$, $y = 0$: 閉殻, $y = 1$: 完全ジラジカル) を用いて評価することができる。我々はこの新しい原理に基づき、量子化学計算を用いて、優れた NLO 物性を有する化合物の設計を行ってきた[1]。

最近、我々は開殻一次元共役系の例として、polyacene(PA)の両端を cyclopentadienyl 環へ置き換えた dicyclopenta-fused acene(DPA)を検討し、長軸方向の γ が短鎖領域で PA に比べ飛躍的に増大することを報告した[2]。DPA では両端の五員環にスピン分極が発生し、 π 電子共役の方向である長軸方向に開殻性を示すため、短軸方向にスピン分極が生じる PA に比べて γ の著しい増大が生じたと考えられる。しかし、両端の五員環に起因する y は縮環数 $N \sim 10$ でほぼ 1 に達し、また PA に見られる短軸方向のスピン分極が生じるため、より長鎖領域($N \geq 10$)



Scheme. Compound structures

では γ の増大率が低下し、同サイズの PA と同程度の γ を与えることがわかった[2]。これは今までの閉殻共役鎖分子では見られない特異な鎖長依存性である。そこで我々は DPA 構造を持つユニットを鎖状につなぐことで、よりサイズ依存性に優れた NLO 物性を持つ系が設計できると考え、Scheme に示すような繰り返し構造を有する鎖状縮環共役炭化水素(**1**, **2**)の検討を行った。本研究ではスピン非制限密度汎関数法を用いて γ を算出し、そのユニット構造の違いによる γ の鎖長依存性および y との相関について考察を行った。

【理論計算】系の構造最適化は U/RB3LYP 法で行い、長軸 (x 軸) 方向成分の γ ($=\gamma_{xxxx}$) を LC-UBLYP 法を用いた有限場法により求めた。また、 y には LC-UBLYP 法による自然軌道の占有数を採用した。基底関数には 6-31G* を用いた。以上全ての計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果】計算により得られた γ/N の鎖長依存性を Figure 1 に示す。DPA が短鎖領域 ($N < 10$) において大きな γ を示すのに対し、化合物 **1** は長鎖領域で大きな γ を示し、その増加傾向はより大きな鎖長域にまで見られた。一方、**2** は鎖長を伸ばしても増加量が小さく、PA と同程度の γ を有することがわかった。次に y の鎖長依存性を Figure 2 に示す。DPA は短鎖領域で急に y が増大し、 $N \sim 10$ で 1 近くとなり飽和するのに比べ、**1** では長鎖領域でもまだ中間的な y を持ち、増加傾向に飽和は見られなかった。また、**2** は同程度の鎖長を持つ **1** よりも大きな y を有し、完全開殻状態に近い。以上の結果から、**1** が示す γ/N の非常に大きな鎖長依存性は、広い鎖長域に亘って中間的なジラジカル性を維持していることに起因すると推測される。構造とこれらジラジカル性の大きさや鎖長依存性との相関及び他の化合物についての結果は当日報告する。

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 074113; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 174; *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001; *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 114316.
 [2] S. Motomura et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20575.

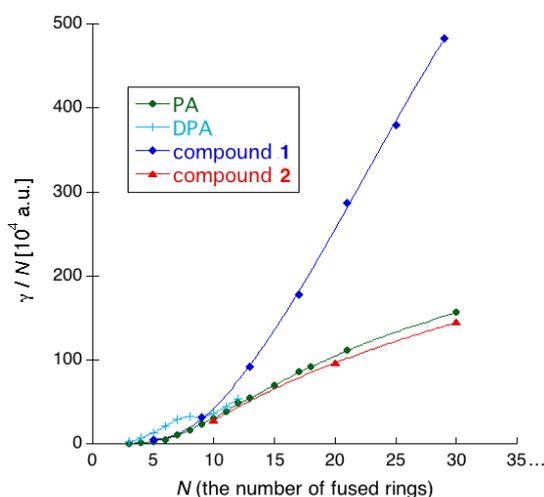


Figure 1. Size dependences of γ values per the number of fused rings (N) for PA, DPA, **1** and **2**

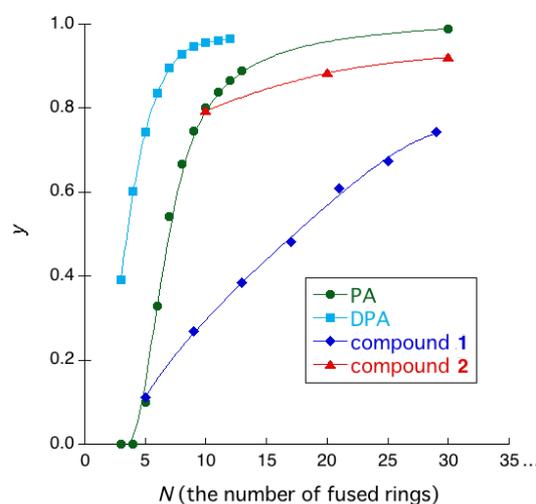


Figure 2. Size dependences of diradical character y for PA, DPA, **1** and **2**