

4C17

開殻一重項グラフェンナノフレークの三次非線形光学物性に対する
ドナー・アクセプター置換基効果に関する理論的研究

(阪大院基礎工) 米田京平、福田幸太郎、南出秀、中野雅由

**Theoretical study on donor/acceptor substituent effect on third-order
nonlinear optical properties of open-shell singlet graphene nanoflakes**

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

Kyohei Yoneda, Kotaro Fukuda, Shu Minamide, Masayoshi Nakano

【序】近年、特異な電気・磁気特性を示すナノグラフェンが実験理論両面から大きな注目を集め、新たな電子デバイスの基礎物質として幅広い応用が期待されている。特に一次元鎖であるグラフェンナノリボンや有限サイズ分子であるグラフェンナノフレーク (GNF) は、ジグザグ端上に不対電子が局在化する寄与をもつ開殻一重項状態をとることが理論的に予測されている。一方、近年我々は新規な非線形光学 (NLO) 物質として開殻分子系に着目し、その機構解明やそれに基づく新規物質設計を行ってきた。NLO 物性は将来のエレクトロニクス、フォトンクスにおける非常に重要な基礎物性の 1 つであり、高効率 NLO 物質の創製やその機構解明を目指した研究が数多くなされてきたが、従来対象とされてきた NLO 物質の殆どは閉殻分子系に基づくものであった。我々は特に一重項ジラジカル分子系に関して、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 γ 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が、閉殻系 ($y=0$) や完全開殻系 ($y=1$) に比べ大きな γ 値を有すること、をモデルおよび実在ジラジカル分子系に対する量子化学計算の結果に基づき解明した[1]。

我々はこれまで、新規開殻 NLO 物質系として GNF について研究を進め、いくつかの GNF が一重項開殻状態を持つこと、中間ジラジカル因子を持つ GNF が γ の増大を示すことを計算により明らかにした[2]。また GNF はサイズの増大によって、複数のラジカル対からなるマルチラジカル性の発現および、それに伴う γ の特異な構造やサイズ依存性が理論的に予測された[3]。これらの結果から、GNF はその幾何構造やサイズにより NLO 物性制御が可能な物質として非常に興味深い対象であると考えられる。また最近我々は、中間ジラジカル分子において外部電場の印加やドナー・アクセプター置換基の導入が非常に大きな γ の増大を引き起こすことを理論的に予測した[4]。そこで本研究では中間的な開殻性を持つ 2 種類の GNF (図 1) を対象とし、これらに対するドナー (OH)・アクセプター (CN) 置換基効果を量子化学計算により検討し、ジラジカル因子および γ との相関について議論する。

【計算方法】図 1 に各 GNF の構造を示す。各分子は 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 γ の計算は、LC-UBLYP 法にて行う。ジラジカル因子を非占有自然軌道 $LUNO+i$ ($i=0,1,\dots$) の占有数 n_{LUNO+i} と定義し、系の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 γ の y 軸方向 (スピン分極方向) テンソル成分 γ_{yyyy} を静電場下で算出

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。全ての計算において、基底関数は 6-31G*を用いた。

【結果と考察】一重項状態における各分子の y_i ($i=0,1$) と γ の計算結果を表 1 に示す。主骨格が hexacene の分子 **a1- a3** はそれぞれ中間的な y_0 値および、ほぼ 0 近い y_1 値を示す中間ジラジカル分子である。一方、より大きなサイズの主骨格を持つ分子 **b1-b3** はそれぞれ完全ジラジカル性

(y_0) と中間ジラジカル性 (y_1) が混在したテトララジカル分子であることが示された。いずれの分子においてもドナー・アクセプター基の導入により γ 値が増大することが確認された。また同じ置換基導入分子であっても、ジグザグ端の末端部分 (X' 、 Y') に置換基を持つ分子 **a3** の γ が無置換分子 **a1** に比べて 2 倍程度の値を示したのに対し、中央部分 (X 、 Y) に置換基を持つ分子 **a2** の γ 値は分子 **a1** に比べて 80 倍以上という非常に大きな増大率を示した。また、これら分子系 **a** と対照的に分子系 **b** では、中央部分 (W 、 Z) に置換基を持つ分子 **b2** に比べ、末端部分 (W' 、 Z') に置換基を持つ分子 **b3** の方がより大きな γ 増大率を持つことが分かった [$\gamma(\mathbf{b2})/\gamma(\mathbf{b1})=1.3$ v.s. $\gamma(\mathbf{b3})/\gamma(\mathbf{b1})=1.8$]。この特異な置換部位依存性は、開殻性の空間的寄与を表す奇電子密度分布に基づいて説明できることが判明した。詳細は当日報告する。

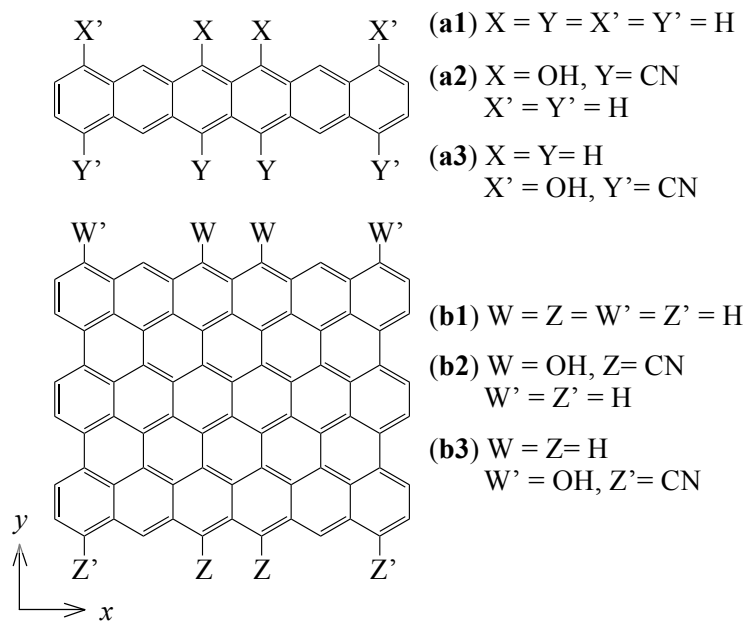


図 1. グラフェンナノフレークの構造

表 1. 各分子のジラジカル因子 y_i [-] と第二超分極率 γ [$\times 10^4$ a.u.]

分子	y_0	y_1	γ
a1	0.323	0.054	1.07
a2	0.246	0.035	88.5
a3	0.300	0.049	2.27
b1	0.991	0.465	54.5
b2	0.989	0.447	70.4
b3	0.990	0.468	97.5

【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] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **467**, 120 (2008); H. Nagai et al., *Chem. Phys. Lett.* **477**, 355 (2009); K. Yoneda et al., *Chem. Phys. Lett.* **480**, 278 (2010). [3] H. Nagai et al., *Chem. Phys. Lett.* **489**, 212 (2011); K. Yoneda et al., *ChemPhysChem* **12**, 1697 (2011). [4] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1094 (2011).