

## 1E-13

### 高周期典型元素を含むパラ及びメタキノジメタン誘導体の開殻性と 第二超分極率に関する理論的研究

(<sup>1</sup>阪大院基礎工、<sup>2</sup>筑波大数理物質系) ○福田 幸太郎<sup>1</sup>、廣崎 裕多<sup>1</sup>、松井 啓史<sup>1</sup>、  
岸 亮平<sup>1</sup>、野澤 竹志<sup>2</sup>、一戸 雅聡<sup>2</sup>、関口 章<sup>2</sup>、中野 雅由<sup>1</sup>

#### Theoretical investigation of the open-shell nature and the second hyperpolarizabilities of *para/meta*-quinodimethane derivatives involving main group elements

(<sup>1</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, <sup>2</sup>Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba) ○Kotaro Fukuda<sup>1</sup>, Yuta Hirosaki<sup>1</sup>, Hiroshi Matsui<sup>1</sup>, Ryohei Kishi<sup>1</sup>, Nozawa Takeshi<sup>2</sup>, Masaaki Ichinohe<sup>2</sup>, Akira Sekiguchi<sup>2</sup>, Masayoshi Nakano<sup>1</sup>

【序】非線形光学 (NLO) 現象は外部電場に対する応答として生じる分極の非線形項に起因する現象で、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ている。我々は、量子化学に基づき、世界に先駆けて、開殻性と NLO 物性との間に強い相関関係が存在すること、そして特に中間的な開殻性を持つ系で NLO 物性が増大すること ( $y-\gamma$  相関、ここで第二超分極率 $\gamma$ は分子レベルの三次 NLO 物性を示す) を明らかにし[1]、一重項開殻性を持つ分子系が優れた NLO 物質となることを提唱した。開殻性は、量子化学計算によって算出されるジラジカル因子  $y$  ( $0 \leq y \leq 1$ ;  $y=0$ :完全閉殻、 $y=1$ :完全開殻) により定量的に表すことができ、分子が有する幾何構造やサイズ、構成元素の違いに応じて大きく変動する。この  $y-\gamma$  相関を検討する際に用いた系の一つに一重項基底状態を持つパラキノジメタン (PQM) がある。PQM はキノイド構造 (閉殻) とベンゼノイド構造 (開殻) の二つの共鳴構造を描くことが可能であり (Fig. 1)、原理的には基底状態において中間的な開殻性を示す可能性がある。しかしながら、量子化学計算の結果、平衡構造では小さなジラジカル因子しか示さず、ほぼ閉殻の分子であることがわかった。また、環外 C-C 結合長を変化させた仮想 PQM モデルでは、1) C-C 結合伸長に伴い環外炭素の位置に奇電子 (不対電子) が出現し、一重項開殻性が生じること、2) 中間開殻性を示す長い環外 C-C 結合の場合に $\gamma$ が極大値をとること、が量子化学計算により判明した[1]。以上の結果から、NLO 物性が増大する中間的な開殻性を示す長い環外 C-C 結合を持つ PQM は非常に不安定であり、この分子骨格をもつ純粋炭化水素では中間開殻性を実現することは困難であることがわかった。

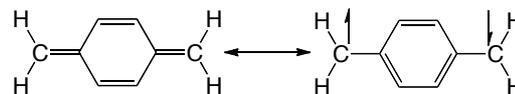


Figure 1. Resonance structures of PQM

しながら、量子化学計算の結果、平衡構造では小さなジラジカル因子しか示さず、ほぼ閉殻の分子であることがわかった。また、環外 C-C 結合長を変化させた仮想 PQM モデルでは、1) C-C 結合伸長に伴い環外炭素の位置に奇電子 (不対電子) が出現し、一重項開殻性が生じること、2) 中間開殻性を示す長い環外 C-C 結合の場合に $\gamma$ が極大値をとること、が量子化学計算により判明した[1]。以上の結果から、NLO 物性が増大する中間的な開殻性を示す長い環外 C-C 結合を持つ PQM は非常に不安定であり、この分子骨格をもつ純粋炭化水素では中間開殻性を実現することは困難であることがわかった。

一方、高周期典型元素は第二周期の炭素原子に比べて混成が生じにくいいため、通常の炭素-炭素結合よりも弱い結合を形成する傾向がある[2]。すなわち、PQM 骨格の一部を高周期典型

元素で置き換えることにより、平衡構造で大きな開殻性を示す PQM 類似系の実現が期待される。実際に、最近、PQM 及びメタキノジメタン (MQM) 骨格の環外炭素をシランで置き換えた PQM、MQM 類似系が合成され、X 線結晶構造解析から、こうした類似系は通常の PQM や MQM が持つ環外 C-C 結合に比べて遥かに長い環外 Si-C 結合を持つことが明らかになってきた[3]。そこで本研究では、PQM、MQM の環外炭素原子を同族の高周期典型元素である Si、Ge で置き換えた PQM、MQM 類似体に着目し、その構造、開殻性  $y$  及び静的第二超分極率  $\gamma$  の相関関係の解明を行い、高周期典型元素導入の効果について検討する。

【理論計算】系の構造最適化は BHandHLYP 汎関数を用いた spin-flip 時間依存密度汎関数法を用いて行った。一重項開殻性は APUHF スキームによるジラジカル因子  $y$  により評価し、長軸 ( $z$  軸) 方向成分の静的第二超分極率 ( $\gamma_{zzzz}$ ) は UCCSD(T) を用いて有限場 (Finite Field) 法により算出した。基底関数としては、環外 X 原子に LANL2DZ(d,p)、その他の原子に 6-311+G\*\* を用いた。以上全ての計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果】各 PQM 類似体の一重項基底状態における構造を比較すると、環外 X が炭素からより高周期の元素となるにつれて環外 C-X 結合が伸長 (**1a** : 1.349 Å, **2a** : 1.823 Å, **3a** : 1.917 Å) し、中央ベンゼン環の結合交代 (BLA) が小さく (**1a** : 0.109 Å, **2a** : 0.034 Å, **3a** : 0.023 Å) なっており、すなわちキノイド構造の寄与が小さく、ジラジカル構造の寄与が大きくなることがわかった。こうした平衡構造の変化は一重項開殻性の発現を示しており、実際に **2a**、**3a** では中間的な開殻性 (**2a** :  $y = 0.684$ , **3a** :  $y = 0.747$ ) を持つ。次に  $\gamma_{zzzz}$  を比較したところ、ほぼ閉殻の **1a** ( $\gamma_{zzzz} = 24800$  a.u.) に比べ、中間的な開殻性を持つ **2a** ( $\gamma_{zzzz} = 185000$  a.u.)、**3a** ( $\gamma_{zzzz} = 175000$  a.u.) では約 7 倍の  $\gamma_{zzzz}$  値を示し、 $y - \gamma$  相関に従う NLO 物性の増大が見られた。これらの結果は実在分子である **2a**、**3a** が優れた NLO 材料となることを示唆するだけでなく、分子骨格への高周期典型元素導入による開殻性及び NLO 物性の制御を可能にする新しい設計原理の開拓に繋がると期待される。MQM 類似体に関する結果及び電荷移動を含めたより詳細な解析は当日報告する。

Table: External C-X bond length ( $R$ ),  $y$  and  $\gamma_{zzzz}$  for singlet ground state of each PQM derivative

X	$R$ [Å]	BLA [Å]	$y$ [-]	$\gamma_{zzzz}$ [a.u.]
C ( <b>1a</b> )	1.349	0.109	0.143	24800
Si ( <b>2a</b> )	1.823	0.034	0.684	185000
Ge ( <b>3a</b> )	1.917	0.023	0.747	175000

#### 【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013).  
 [2] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 1007 (2007).  
 [3] T. Nozawa, A. Sekiguchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 5773 (2011).

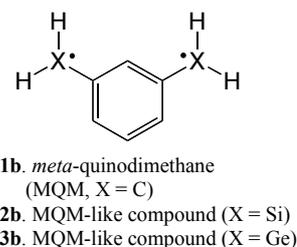
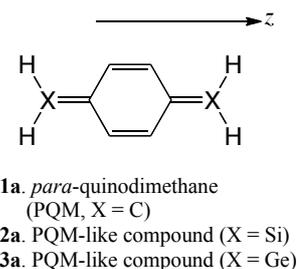


Figure 2. Model structures