

## 非対称開殻一重項分子系の二次非線形光学効果の

## ジラジカル因子依存性についての理論研究

(阪大院基礎工) ○中野 雅由

Theoretical study on the diradical character dependence of the second-order nonlinear optical properties of asymmetric open-shell singlet molecules

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Masayoshi Nakano

【序】中間的な開殻一重項性を有する分子系は、通常の開殻系や完全開殻系とは異なり、化学的・物理的な外部刺激（外部電磁場印加や分子間相互作用など）に対して揺らぎやすい電子状態を持ち、その外部刺激に対する系の電子応答は特異な性質を示す。基底状態における開殻一重項性は、量子化学により定義される化学指標の一つであるジラジカル因子  $y$  [ $0$  (開殻)  $\leq y \leq 1$  (完全開殻)]により定量的に評価でき、励起エネルギーや遷移プロパティと相関することが明らかになっている[1, 2]。また、対称2サイトモデル系に基づく解析より、 $y$  はトランスファー積分  $t$  と有効クーロン積分  $U$  の比の関数で記述され、電子の局在化の程度（すなわち電子相関の程度）を表すことがわかっている[1]。我々の以前の研究から、分子系の三次非線形光学応答を特徴付ける第二超分極率  $\gamma$  が  $y$  と強く相関し、「対称開殻一重項分子系の  $\gamma$  が中間ジラジカル領域で従来の開殻系や完全開殻系と比べて大きな値を与える」という新たな構造-特性相関が得られた[1, 2]。この結果は、フェナレニル環やグラフェン類を含む多環式炭化水素、遷移金属-金属結合を含む系、高周期典型元素含有系など様々なモデル及び実在の開殻一重項分子系の高精度量子化学計算の結果により実証され、また、三次非線形光学効果の一つである二光子吸収 (TPA) の測定において、開殻性をもつ有機化合物が開殻対照系に比べて2桁以上の大きな TPA 断面積を示すことが明らかになったことで実験的にも確かめられた[3]。一方、スピン状態に関する依存性も顕著であり、最高スピン状態では中間開殻一重項状態に比べて  $\gamma$  は劇的に低下することが理論から示されている[2b]。さらにジラジカルを超えるマルチラジカル系への展開も行い、中間マルチラジカル性を示す系において多重ジラジカル因子に基づいた解析を行い、同様な  $\gamma$  の増大が認められることを明らかにした[2c]。以上の結果より、理論先行型研究により提案された「開殻非線形光学分子系」の領域は、(i) 開殻性に基づく特異な光学的・磁氣的性質の発現の発見、(ii) 化学的・物理的な摂動による開殻性の制御を介した新しい量子機能性材料の構造-特性相関の解明、を基に、将来のフォトニクスやスピントロニクスへの応用面から注目を集めている[4]。

2電子2軌道 valence configuration interaction (VCI)解析を行い、非対称性が励起エネルギーや遷移プロパティに及ぼす効果を明らかにした[2d]。この結果、1) 非対称性がジラジカル因子を低下させること、2) 非対称性が大きい場合には基底状態と第一励起状態の性質

が逆転すること、3) 非対称性がない仮想的な場合のジラジカル性が大きい系ほど非対称性に対する各物性量の変化が顕著になること、などを明らかにした。これらの変化は  $\gamma$  値にも影響を及ぼすと予想され、解析の結果、4) 非対称系においても中間開殻領域で  $\gamma$  が極大をとること、5) 非対称性の増大により、通常の間開殻対称系よりも遥かに大きな  $\gamma$  を与え得ること、が理論的に予測された。すなわち、非対称開殻系の  $\gamma$  は対称開殻系のそれを凌駕すると予想され、またジラジカル性も対称系より低下するため、より実現可能性が高いと期待される。また、非対称性を持つため、二次非線形光学効果も活性である。そこで本研究では、この効果の微視的起源である第一超分極率  $\beta$  の非対称性と開殻性に対する依存性をVCIモデルに基づき検討し、開殻性に基づく非対称系の二次非線形光学効果を解明する。

**【結果】** 本研究では非対称性のパラメータとして、 $r_h = h/U$  ( $h$ はサイト間の1電子コアハミルトニアン行列要素の差、 $r_h = 0$ は対称系、 $r_h$ 増大とともに非対称性が大きくなる：ここでは双極子モーメントの方向が座標軸正の方向に向くよう非対称性を仮定した) を考える。図1に、各  $y_s$  (非対称性がないと仮定したときの擬ジラジカル因子[2d]) 値に対する  $\beta$  の非対称性 ( $r_h$ ) に対する依存性を示す。 $\beta$  は、はじめ非対称性が増加するにつれて正に増大し、 $r_h = 1$  で0を通過し、そのあと負の極大をとり、さらに  $r_h$ が増加するにつれて大きさが小さくなる。すなわち  $r_h = 1$  を境に反転対称的な振る舞いをするのがわかる。これは基底状態の性質が  $r_h = 1$  を境にジラジカル性 (中性) から双性イオン性へ変化することに起因する。また、 $y_s$  が大きくなるほど  $\beta$  の正負のピーク値は増大することがわかり、これは、例えば比較的大きなジラジカル性をもつ対称系にdonor/acceptor置換基を導入すれば  $\beta$  の大きさが対称系に比べてさらに顕著に増大する可能性を示している。解析等、詳細は当日報告する。

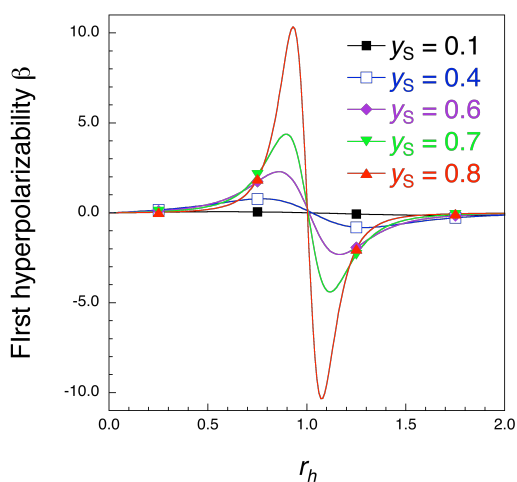


図1. 無次元化静的 $\beta$ の非対称性 ( $r_h$ ) に対する依存性。 $y_s$  は擬ジラジカル因子 (非対称性がない仮想的な場合のジラジカル因子)。

#### 【参考文献】

- [1] M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [2] (a) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010). (b) S. Ohta et al. *J. Phys. Chem. A* **111**, 3633 (2007). (c) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **136**, 0243151 (2012) (d) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013). [3] K. Kamada et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 19, 3544 (2007); *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 232 (2013). [4] C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011); Z. Sun, et al. *J. Mater. Chem.* **22**, 4151 (2012).