

## フェナレニル分子二量体におけるジラジカル因子および 三次非線形光学物性に関する理論的研究

(阪大院基礎工) ○米田京平、福田幸太郎、松井啓史、中野雅由

### Theoretical study on diradical character and third-order nonlinear optical property for phenalenyl dimer

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

○Kyohei Yoneda, Kotaro Fukuda, Hiroshi Matsui, Masayoshi Nakano

【序】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、フォトニ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 $\gamma$ 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が、閉殻系 ( $y=0$ ) や完全開殻系 ( $y=1$ ) に比べ大きな $\gamma$ 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明らかにした[1]。

また我々は、実在一重項ジラジカル系の一種であるジフェナレニル分子 IDPL が、二量体を形成した際に各モノマー上の不対電子を介して共有結合的な強い分子間相互作用を示すこと、それに伴い分子間にわたる $\pi$ 共役電子の拡張が $\gamma$ 値の増大に強く寄与することを理論計算から見出した[3]。IDPL における強い分子間相互作用は、固体結晶中の IDPL が通常の C-C 原子間における van der Waals 半径の和 (3.4 Å) を大きく下回る分子面間距離 (3.137 Å) を示すという測定結果[4]からも実験的に明らかとなっている。

これらの結果は、単体では有限系である開殻分子が、クラスターや固体結晶中では大規模なマルチラジカル構造を有する可能性を示唆している。以前の研究より、一次元マルチラジカル系のモデルとして一次元水素鎖モデルを用いて検討した結果、多重ジラジカル因子と長軸方向 $\gamma$ 成分は相関し、またその関係は系のサイズ、サイト間相互作用、荷電・スピン状態に顕著に依存することが示されている[5]。しかしながら実在開殻分子集合体については、系のサイズが大きく取り扱いが困難であったため、マルチラジカル構造に着目した分子間相互作用に基づく検討は殆ど行われていない。

そこで本研究では最も単純な実在系モデルの 1 つとして、単体ではモノラジカル系であるフェナレニル分子 (図 1a) を用い、この二量体における分子間相互作用に基づくジラジカル因子および $\gamma$ 値の変化について検討する。

【計算方法】フェナレニル分子二量体は図 1 に示すエクリップス型 (b)、アンチ型 (c) の 2 種類の

$\pi$ - $\pi$ スタッキング構造を考える。これらの系におけるジラジカル因子  $y$  および第二超分極率  $\gamma$  を異なる分子面間距離  $d$  (2.8 – 6.0 Å) にて算出し、その依存性について調査した。分子構造は単体のフェナレニル分子を UB3LYP/6-31G\*法によって最適化したものを用い、各モノマーの構造は固定し、モノマー間の相対位置のみを変化させた。 $y$  および  $\gamma$  値の計算は、LC-UBLYP/6-31+G\*法にて行った。ジラジカル因子を非占有自然軌道 LUNO の占有数  $n_{\text{LUNO}}$  と定義し、 $\gamma$  についてはその  $\pi$ - $\pi$  スタック方向成分を Finite-Field (FF) 法により求めた。

【結果と考察】 両二量体系の一重項状態における  $y$  値の分子間距離依存性を図 2 に示す。分子間距離  $d$  を 2.8 – 6.0 Å の範囲で変化させた結果、エクリプス型、アンチ型ともに系はほぼ閉殻の状態 ( $d=2.8$  Å の場合、エクリプス型 :  $y=0.156$ 、アンチ型 :  $y=0.052$ ) から完全開殻状態 ( $d=6.0$  Å の場合、両系ともに  $y=0.993$ ) へと大きく変化することが分かった。面間距離の短い領域における小さな  $y$  値は、フェナレニル分子がモノマー間で共有結合的な強い相互作用を起こしていることを示している。

次に 1 分子あたりの  $\gamma$  値 ( $= \gamma/2$ ) の計算結果を図 3 に示す。両系ともに  $\gamma$  値は分子間距離  $d$  に顕著に依存することが分かった。系の  $\gamma$  値は中間的な  $y$  値を示す  $d$  の比較的小さな領域において増大し、一方  $d$  が大きな領域では  $y$  値の増大にともない  $\gamma$  値は急速に減少するという、これまでの一重項ジラジカル分子系において一般に見られた傾向と同様の傾向が示された。特に  $\gamma$  が最大値をとる  $d=3.0$  Å (エクリプス型 :  $y=0.348$ 、 $\gamma=8.80 \times 10^4$  a.u. アンチ型 :  $y=0.299$ 、 $\gamma=9.35 \times 10^4$  a.u.) では、モノマー単体における分子面に直交する方向の  $\gamma$  値 (2980 a.u.) に比べ、二量体化により約 30 倍という巨大な  $\gamma$  の増大が見られた。また、 $y$ 、 $\gamma$  値ともにエクリプス型とアンチ型との間で顕著な違いは見られなかった。詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 0741113 (2006); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011). [2] K. Kamada et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 3544 (2007). [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **454**, 97 (2008). [4] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005). [5] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **432**, 473 (2006); A. Takebe et al., *Chem. Phys. Lett.* **451**, 111 (2008); M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **136**, 0243151 (2012).

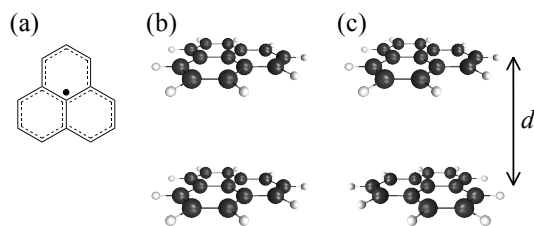


図 1. フェナレニル分子 (a) および、エクリプス型 (b)、アンチ型 (c) の二量体構造

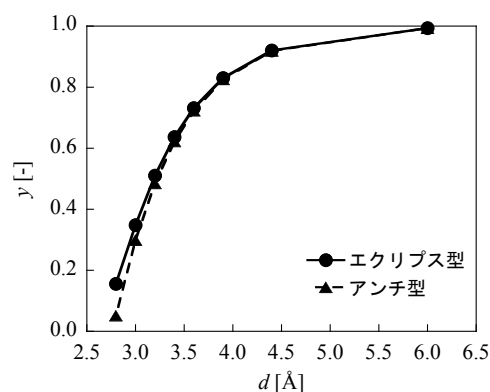


図 2.  $y$  値の分子面間距離  $d$  依存性

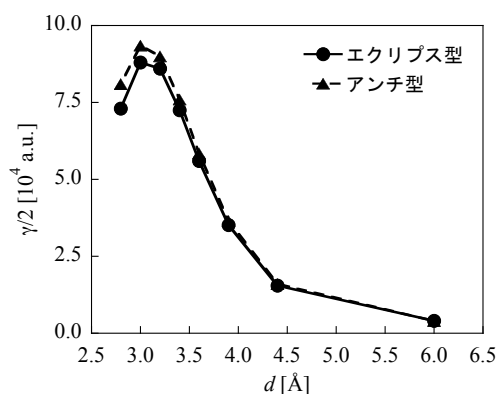


図 3.  $\gamma$  値の分子面間距離  $d$  依存性