

1D10

一次元フェナレニルラジカル分子集合系における
三次非線形光学物性の荷電状態依存性に関する理論的研究

(¹奈良高専物質化学工学、²阪大院基礎工)

○米田京平¹、福田幸太郎²、中野雅由²

**Theoretical study on charge state dependence of third-order nonlinear
optical property for one-dimensional phenalenyl radical aggregates**

(¹Department of Chemical Engineering, NNCT, ²Graduate School of Engineering Science,
Osaka University)

○Kyohei Yoneda¹, Kotaro Fukuda², Masayoshi Nakano²

【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 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明らかにした[1]。また、単純なジラジカル系だけでなく、複数のラジカル対からなるマルチラジカル系について検討したところ、さらに大きな γ 値の増大が期待されるとともに、マルチラジカル性と γ 値の関係が荷電・スピン状態に顕著に依存することが理論的に予測されている[2]。

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 π 共役電子の拡張が γ 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おり、今後の NLO 材料の設計を目指した新たな展開として、単体での開殻分子系だけでなく、マルチラジカル分子集合系を用いた新規高効率 NLO 物質の創出が期待できる。以前の研究で我々は、マルチラジカル分子集合系の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) の一次元 π - π スタッキング構造体 (図 1b) について検討した結果、分子面間距離の小さな領域において、系は共有結合的な非常に強い分子間相互作用を示すと同時に、中間的なマルチラジカル性を示す際、通常の単分子マルチラジカル系と

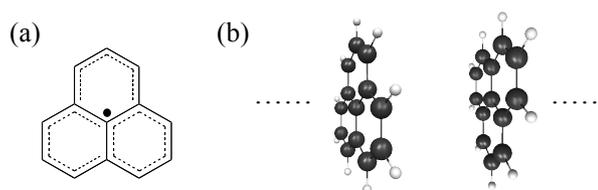


図 1. フェナレニル分子 (a) および π - π スタック構造からなる一次元集合系 (b)

同様、 γ 値が大きく増大することが判明した[5]。そこで本研究ではこの一次元フェナレニルラジカル分子集合系において、その荷電状態依存性について調査する。

【計算方法】面間距離を 3.2Å で固定した π - π スタッキング構造を持つフェナレニル分子 4 量体を対象系とし、この中性系とジカチオン系とを比較する。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 $n_{\text{LUNO}+i}$ 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 のスタック方向成分を、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 6-31+G*を用いた。

【結果と考察】両系の y_i 値 ($i = 0,1$) および γ 値を表 1 に示す。中性系が y_0 、 y_1 ともに中間的な値をとる中間テトララジカル系であるのに対し、ジカチオン系は中間的な y_0 値および、ほぼ 0 近い y_1 値を示す中間ジラジカル系であることが示された。次に、開殻性の空間的寄与を表す奇電子密度分布図を図 2 に示す。中性系では 4 分子全体に奇電子密度が分布しているのに対し、ジカチオン系では外側の 2 分子上の分布が大きく減少している。この結果から、本系ではジカチオン化の際に、両端の 2 分子からそれぞれラジカル電子が消失していることが分かる。また、中性系に比べてジカチオン系において γ 値が 10 倍以上の増大を示した。これは最近の Acceptor- π -Acceptor 型開殻系の傾向に似ている[6]。以上より、マルチラジカル分子集合系の荷電状態変化は NLO 物性の高効率な制御法として期待される。詳細は当日報告する。

表 1. 中性系およびジカチオン系のジラジカル因子 y_i と第二超分極率 γ

系	y_0 [-]	y_1 [-]	γ [$\times 10^4$ a.u.]
中性	0.657	0.294	131
ジカチオン	0.597	0.012	1730

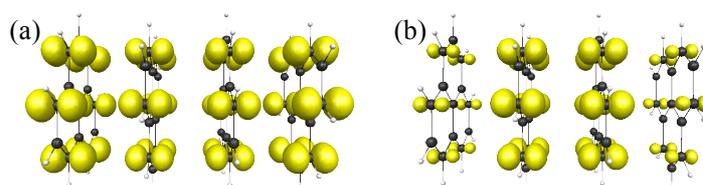


図 2. 中性系 (a) およびジカチオン系 (b) の奇電子密度分布図

【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); C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011). [2] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **432**, 473 (2006); *J. Chem. Phys.* **136**, 0243151 (2012). [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **454**, 97 (2008). [4] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005). [5] K. Yoneda, M. Nakano et al., *Chem.-Eur. J.*, in press (2014) DOI: 10.1002/chem.201402197. [6] K. Fukuda et al., *J. Phys. Chem. A* **118**, 3463 (2014).