

3E-06

五員環を含む縮環共役分子系の開殻性と第二超分極率に関する 理論的研究

(¹阪大院基礎工、²奈良高専物質化学工学、³ナミュール大)

○福田 幸太郎¹、廣崎 裕多¹、米田 京平²、Benoît CHAMPAGNE³、中野 雅由¹

Theoretical study on open-shell nature and second hyperpolarizabilities of condensed-ring conjugated systems involving five-membered rings

(¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Department of Chemical Engineering, NNCT, ³LCT, University of Namur) ○Kotaro Fukuda¹, Yuta Hirosaki¹, Kyohei Yoneda², Benoît Champagne³, Masayoshi Nakano¹

【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。我々はこれまでに、開殻性と NLO 特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 特性が増大すること（ y - γ 相関、ここで第二超分極率 γ は分子レベルの三次 NLO 特性を示す）を理論的に明らかにし[1]、一重項開殻性を指針とした新しい NLO 物質設計指針の提唱、及び具体的な分子系の設計を行ってきた。一重項開殻性は、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し、その共鳴構造の寄与に基づいて予測することができる。例えば、パラキノジメタン (PQM) 骨格はキノイド構造 (閉殻) と Clar のセクステットで安定化した開殻構造であるベンゼノイド構造 (開殻) の二つの共鳴構造を描くことができ、これらの寄与を変化させることで開殻性の制御が可能となる (Figure 1)。

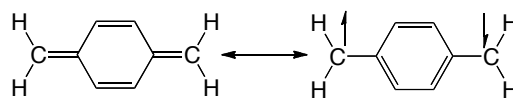


Figure 1. Resonance structures of PQM

一方、インデノフルオレンは3つの六員環と2つの五員環が交互に縮環した分子系であり、近年その構造異性体の合成が盛んに報告されている (Figure 2) [2]。これらの分子系はその幾何構造の違いにより、パラ、メタ、そしてオルトキノジメタン (PQM、MQM、OQM) 骨格を部分的に有する構造とみなせ、それぞれの開殻共鳴構造がセクステットを持つベンゼン環の存在によって安定化することから、基底状態において開殻性を持つことが予測されている [2b]。実際に、MQM 骨格を含む *meta* 系は中間的な開殻性を持つ一方、*para-1*、*para-2* 系、及び *ortho* 系がほぼ閉殻系であることがわかっている。こうした幾何的な構造の違いが開殻性に大きな影響を及ぼすという事実から、我々が提唱する y - γ 相関に基づいて、様々な NLO 特性

を示す縮環系の設計が可能であると考えられる。そこで本研究では実在系である種々の幾何構造を持つインデノフルオレンを対象とし、その幾何構造が開殻性、第二超分極率 γ に与える影響を検討する。

【理論計算】系の構造最適化は RB3LYP 汎関数を用いて行った。一重項開殻性及び静的第二超分極率(γ_{zzzz})は LC-UBLYP ($\mu = 0.33$) 汎関数を用いて有限場 (Finite Field) 法により算出した。いずれの計算に関しても基底関数は 6-311+G**を用いた。以上全ての計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果】各構造におけるジラジカル因子 y 、静的第二超分極率の配向平均 γ_s 、長軸成分 γ_{zzzz} の値を示す (Table 1)。過去の結果と同様に、*meta* 系のみが中間的な開殻性を持ち、*para*、*ortho* 系はほぼ閉殻系であることがわかった。これらの開殻性の違いは共鳴構造における閉殻構造、開殻構造の持つ Clar のセクステット数の違いによる相対安定性の差から予想される開殻性の大小と定性的に一致する。また、第二超分極率を比較すると、中間的な開殻性を持つ *meta* 系がほぼ閉殻である *para-1*、*para-2* 及び *ortho* 系に比べて大きな配向平均 γ_s 値を持ち、我々の提唱する y - γ 相関に一致する結果となった。さらに、 γ の方向成分で比較すると、主に長軸方向成分である γ_{zzzz} の値が著しく異なっており、配向平均 γ_s に主に寄与していることが判明した。これらの結果は MQM を部分的に含む構造を持つインデノフルオレン骨格が優れた NLO 特性を持つことを示すだけでなく、開殻性が複数の励起状態のエネルギーと遷移プロパティに関係することから、縮環系の幾何構造を変化させることによる開殻性の制御に基づく様々な光学特性を有する新しい機能性物質の設計指針の提案へとつながることが期待される。

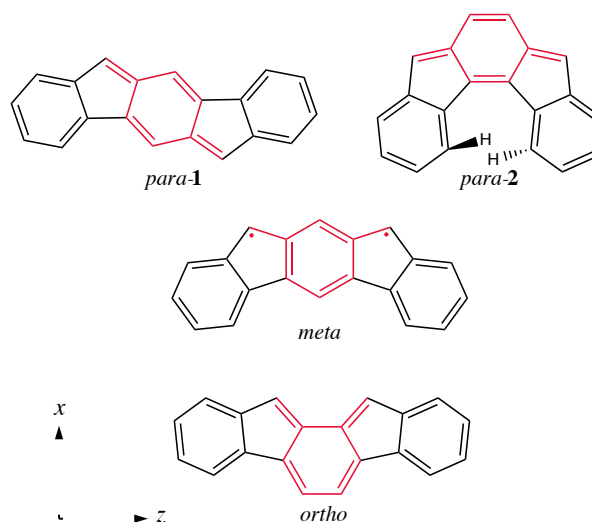


Figure 2. Model structures

Table 1. Diradical character y and second hyperpolarizabilities γ_s and γ_{zzzz} for each system

System	y	γ_s [a.u.]	γ_{zzzz} [10^3 a.u.]
<i>Para</i>	1	0.072	70000
	2	0.021	33000
<i>Meta</i>	0.597	93000	410
<i>Ortho</i>	0.079	52000	232

【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] D. T. Chase et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1127-1130. (b) A. Shimizu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076-6079.