

4P116

高周期典型元素を含むエチレン、アセチレン類似体の 開殻性と非線形光学物性に関する理論的研究

(阪大院基礎工)

○ 廣崎 裕多、福田 幸太郎、松井 啓史、中野 雅由

Theoretical study on open-shell nature and nonlinear optical properties of ethylene and acetylene analogues involving heavier main group elements

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

○Yuta Hirosaki, Kotaro Fukuda, Hiroshi Matsui, Masayoshi Nakano

【序】 非線形光学 (NLO) 現象は、三次元メモリなどの将来の光エレクトロニクスに応用が期待される重要な現象であり、これは外部から電場を与えた際に生じる分極の非線形項に由来し発現する。従来、主に閉殻系のみが研究対象とされ、開殻系に対して殆ど研究されていなかった。我々は初めて一重項開殻分子に着目し、開殻性と NLO 物性に関して研究を進め、開殻性と第二超分極率 (γ) との間に強い相関関係があること、及び特に中間的な開殻性を示す分子系において著しく γ 値が増大すること (y - γ 相関) を理論的に明らかにし [1]、一重項開殻性に基づいた新規な NLO 物質の設計指針の提案を行ってきた。ここで、一重項開殻性とは、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) により定量的に表される化学指標の一つである。すなわち y 値は結合の弱さを表す指標であり、分子の構造やサイズなどにより制御することができる。

一方、高周期典型元素は炭素などの第二周期の元素と結合様式が異なることはよく知られている [2]。高周期典型元素の場合、最外殻の s 、 p 軌道のエネルギー差が大きいため、混成軌道を形成し難く、一般的に高周期典型元素を含む結合は弱く、反応性に富む。そのため高周期典型元素を含む分子系の合成および単離は困難であった。しかし、近年の有機合成技術の発展により、1981 年に Brook らが $C=Si$ 結合を含む分子を合成に成功したことを筆頭に [3]、多数の高周期典型元素を含む多重結合を持つ分子系の合成および単離が可能となってきた。これらの分子は、その結合の特異性から通常の炭素骨格の分子とは異なる新規な物性を持つ可能性があり、非常に興味深い。

高周期典型元素を持つ有機分子系は上記のような結合様式に違いがあることから、高周期典型元素による炭素骨格の置換が、開殻性の制御を可能とし、 y - γ 相関に基づいた NLO 物性の増大が発現すると予想される。そこで本研究では、多重結合をもつ最も単純な構造であるエチレン、アセチレン類似体 (図 1) を用いて、高周期典型元素による置換効果が、開殻性や第二超分極率に与える影響を検討する。

【計算手法】各系の構造最適化は U(R)B3LYP / aug-cc-pVTZ を用いて行った。ジラジカル因子 y は PUHF / aug-cc-pVTZ により算出した。また静的第二超分極率 (γ_{zzzz}) は UCCSD(T) / aug-cc-pVTZ を用いて有限場 (Finite Field) 法により算出した。以上全ての計算に Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】構造最適化を行った結果、図 1 の $X=C$ の場合、平面構造をとり、Si、Ge 置換系ではトランスベント構造をとった。各構造における XX 間結合距離、ジラジカル因子 y_0 および y_1 、結合軸方向成分の第二超分極率 γ_{zzzz} の値を表 1、2 に示す。ここで y_0 は HOMO、LUMO の占有数に関係し、ジラジカル性を表し、 y_1 は HOMO-1、LUMO+1 の占有数に関係し、テトララジカル性を表す。まず構造に着目すると、エチレン型、アセチレン型いずれの場合も X が周期を下がるにつれて XX 間の結合距離が長くなった。また炭素原子の場合、 $y_0=y_1=0.0$ であり閉殻である一方で、高周期典型元素で置換した系では $y_0=0.3-0.6$ となり、中間的な開殻性が発現した。この結果は高周期典型元素が弱い結合を形成するという先行研究の結果と一致する。また Si、Ge 置換系がより長い π 共役長と中間的な y 値によるものと考えられる。

これらの結果は、高周期典型元素による置換効果が開殻性を中間領域へと増大させることで、第二超分極率 γ を顕著に増大させることを示し、NLO 物質の設計において、高周期典型元素を含む多重結合構造が新たな設計指針の一つとなる可能性を示唆する。 $CH_2=SiH_2$ などの非対称系の計算結果および考察の詳細は当日報告する。

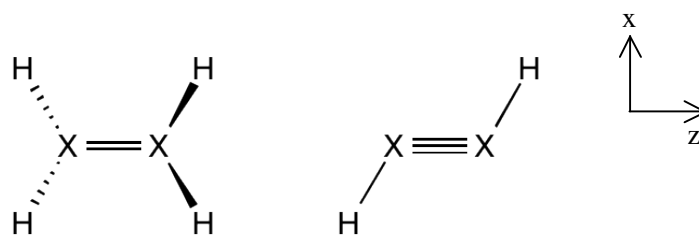


図 1. 対象分子の構造。左；エチレン型構造。右；アセチレン型構造($X=C, Si, Ge$). $X=C$ の場合、平面構造あるいは直線構造をとり、Si、Ge の場合はトランスベント構造をとる。

表 1. Ethylene 型構造の計算結果

X	C	Si	Ge
Bond Length [Å]	1.325	2.166	2.301
y_0 [-]	0.000	0.314	0.406
y_1 [-]	0.000	0.005	0.001
γ_{zzzz} [a.u.]	460	3673	5052

表 2. Acetylene 型構造 の計算結果

X	C	Si	Ge
Bond Length [Å]	1.200	2.104	2.219
y_0 [-]	0.000	0.578	0.603
y_1 [-]	0.000	0.180	0.155
γ_{zzzz} [a.u.]	278	3289	3436

【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] S. Nagase et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 167(2014).
- [3] G. Brook et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **4**, 191(1981).