

ジラジカル分子集合系の開殻性と 三次非線形光学物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 open-shell character and third-order nonlinear optical property for diradical molecular aggregates

(¹Department of Chemical Engineering, NITNC, 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) 中間のジラジカル因子を持つ系が、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、中間のマルチラジカル性を持つ系においてさらに大きな γ 値の増大が期待されることが理論的に予測されている[2]。

また我々は近年、複数の開殻分子からなるクラスターや結晶が大規模な中間マルチラジカル性を有する可能性を理論・実験の両面から見出し[3]、今後の NLO 材料の設計を目指した新たな展開として、開殻分子集合系を用いた新規高効率 NLO 物質に着目している。以前の研究で我々は、開殻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の一次元 π - π スタッキング構造体について検討した。その結果、平衡分子面間距離の領域において、共有結合的な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ことを明らかにし、通常の単分子マルチラジカル系と同様、 γ 値が大きく増大することを見出した [4]。

本研究ではこの発展として、系をモノラジカル分子集合系からジラジカル分子集合系へと

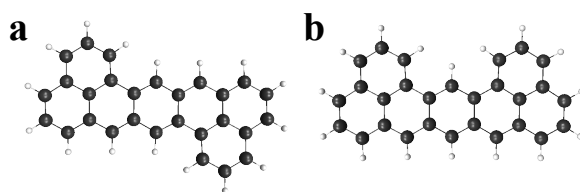


図 1. ジフェナレニル分子 a、b

拡張する。モデル系としてジフェナレニル分子の一種である分子 **a**、**b** (図 1) を用い、それぞれの 2 量体系について考える。また、その 2 量体構造については、それぞれのフェナレニル骨格同士が面間距離 3.4Å で π - π スタックした 2 種類の構造 (図 2) を考える。

【計算方法】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 の分子長軸方向成分を、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 6-31G*を用いた。

【結果と考察】分子 **a**、**b** およびその 2 量体それぞれの y_i 値 ($i=0,1$) および 1 分子あたりの γ 値 (γ/N) を表 1 に示す。分子 **a**、**b** はそれぞれ基底状態において一重項中間ジラジカル状態

および、三重項ジラジカル状態を
発現することが判明した。また分子
分子 **a** の γ 値は分子 **b** の 3.5 倍の値
を示し、中間ジラジカル性による
 γ の増大が見られた。2 量体の場合、
全ての系において全体で基底一
重項テトララジカル状態を示す
ことが分かった。また、2 つのフェ
ナレニル骨格部分がスタック
した系[**a-a**']および系[**b-b**']の場
合、単分子あたりの γ 値は単量体
に比べてともに半分程度に減少
したのに対し、単一のフェナレニ
ル骨格部分のみでスタックした
系[**a-a**]および系[**b-b**]では、単量体
に比べてともに約 1.4 倍の増大を
示すことが判明した。当日は各 2
量体系の分子面間距離依存性を
含めた詳細について報告する。

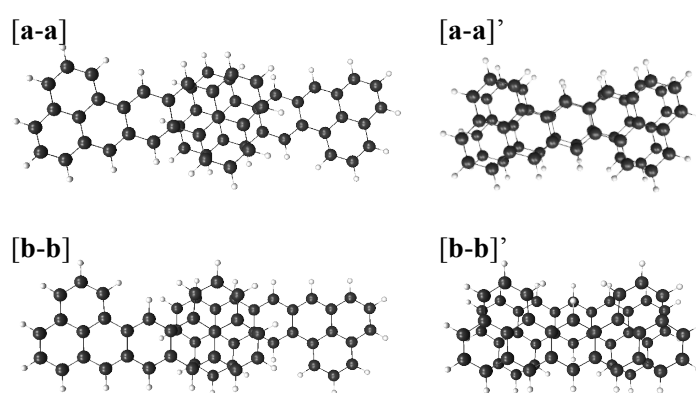


図 2. 分子 **a**、**b** からなる 2 量体

表 1. 各系のジラジカル因子 y_i と 1 分子あたりの
第二超分極率 γ/N

系	y_0 [-]	y_1 [-]	$\gamma/N [\times 10^4 \text{ a.u.}]$
a	0.4344	0.0409	86.3
b	—	—	24.7
[a-a]	0.5206	0.3658	119
[a-a ']	0.7218	0.2927	31.4
[b-b]	0.9869	0.7648	33.7
[b-b ']	0.8184	0.6689	12.1

【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); *J. Phys. Chem. Lett.* (Perspective) (2015) DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00956. [2] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **432**, 473 (2006); *J. Chem. Phys.* **136**, 0243151 (2012). [3] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005); M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **454**, 97 (2008). [4] K. Yoneda, M. Nakano et al., *Chem.-Eur. J.* **20**, 11129 (2014).