

2P110

実在コラヌレン骨格を含む開殻 π 共役系二量体の 開殻性と非線形光学物性に関する研究

(阪大基礎工院¹, 奈良高専²)

○南田 有加¹, 福田 幸太郎¹, 永海 貴識¹, 米田 京平², 岸 亮平¹, 中野 雅由¹

Theoretical study on open-shell nature and nonlinear optical properties of π -conjugated dimers involving realistic corannulene frameworks

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University¹, Department of Chemical Engineering, NNCT²)

○Yuka Minamida¹, Kotaro Fukuda¹, Takanori Nagami¹, Kyohei Yoneda², Ryohei Kishi¹, Masayoshi Nakano¹

【序】 非線形光学 (NLO) 現象は、三次元メモリなど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、その機構の解明及び高効率 NLO 物質の創製が理論、実験の両面から盛んに行われている。我々は従来検討されてきた閉殻分子系に対し、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、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) で定量化される開殻性と三次 NLO 現象の起源となる第二超分極率 (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た [1]。さらに近年の有機合成技術の発展により、一重項開殻性を持つ分子系の合成が可能となっており、実際に高効率開殻 NLO 分子系を設計する上では実在開殻系に着目し、環境効果を含めた構造、開殻性とその物性との相関関係を明らかにすることが不可欠である。

実在の開殻一重項性を持つ分子系の一例として、図 1 に示す phenoxyl radical 置換コラヌレン骨格を持つ分子 **1** が合成されている[2]。分子 **1** の特徴として、コラヌレン骨格は曲面構造を持ち、また共鳴構造から開殻性の発現が期待され、量子化学計算から中間的な一重項開殻性が発現することが予測されている。我々はこれまでに単体の分子 **1** に着目して

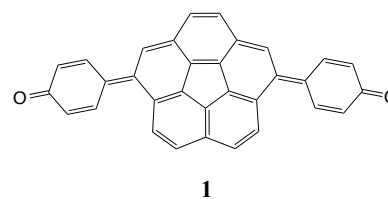


図 1. コラヌレン誘導体

理論的に検討を行い、分子 **1** がもつ一重項開殻性はコラヌレン骨格の曲面性ではなく、末端置換基のキノイド-ベンゼノイド共鳴構造に起因することを奇電子密度解析などにより明らかにしている。また、この実在一重項ジラジカル系である分子 **1** と、実在の閉殻系である末端 O 基を OH にかえた還元類似体、及びスピン状態を変化させた(三重項状態)分子系を比較したところ、一重項状態における分子系 **1** が最も大きな NLO 物性を示すことが明らかになった。この結果から分子 **1** は、気相中単分子において我々の提唱する y - γ 相関に基づいて優れた NLO 物性を示していること

が判明した。しかしながら、実在の結晶中においては母骨格が有する曲面性に起因して積層構造を持ち、それゆえ分子間の相互作用によって気相中単分子とは大きく異なる電子状態と取っている可能性が高い。そこで本研究では分子 **1** の二量体モデル (図 2) を採用し、高スピン状態を含む開殻性と NLO 物性の分子間距離を含む構造依存性を量子化学計算によって明らかにすることを目的とする。

【計算手法】 二量体の各系の構造としては、RB3LYP/6-311G レベルで構造最適化した単分子を積層した構造を用いた。種々の物性の算出は、LC-UBLYP ($\mu=0.33$)/6-31+G* レベル、ジラジカル因子を非占有軌道の占有数 n_{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 に基づき解析を行った。静的第二超分極率 γ は長軸方向成分 (γ_{zzzz}) と積層方向成分 (γ_{yyyy}) において、有限場(Finite-Field)法を用いて算出した。以上すべての計算に Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】 結晶構造に対応する面間距離 3.4 Å の場合に、分子系 **1** の singlet(a) と triplet(b) 状態同士をそれぞれ積層した singlet, quintet 状態の二量体を比較する。図 3 のラジカルの空間的分布を表す spin density 分布図より、両系とも単分子の場合と同様、コラヌレン骨格に置換した phenoxy 基に大きな分布が現れることがわかる。次に、両系の長軸方向成分とスタッキング方向成分の γ 値を表 1 に示す。表 1 より、(a) における γ 値は (b) 比べて 2 倍以上の増大を示した。また、(a) は、 $y_0 = 0.940$ で完全開殻に $y_1 = 0.638$ の中間開殻を示すようなマルチラジカル性を示しており、コラヌレン誘導体 **1** において、マルチラジカル系の二量体においても単分子と同様、singlet 状態の γ 値が大きくなることが判明した。当日は、この二量体における分子間距離依存性も含めたより詳細な解析について報告する。

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013) [2] A. Ueda et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 1678 (2010)

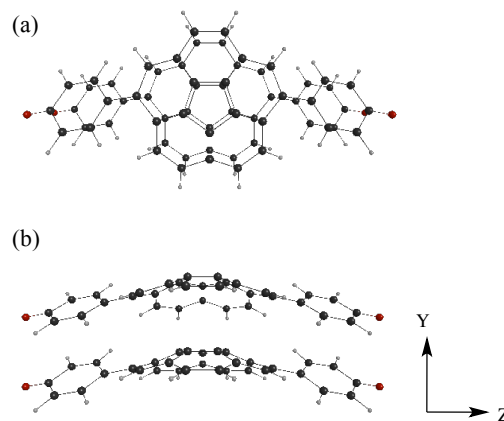


図 2. **1** の二量体モデル(a)top (b)side

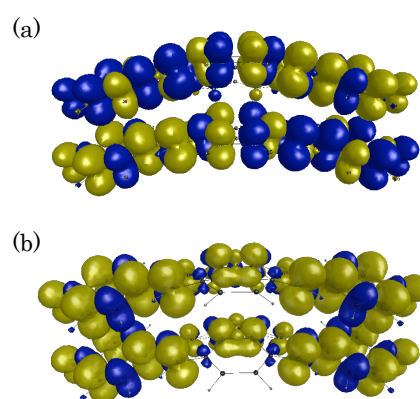


図 3. spin density 分布図 singlet (a), quintet (b)

表 1. スピン状態の違いによる第二超分極率 γ

系	$\gamma_{yyyy} [\times 10^4 \text{a.u.}]$	$\gamma_{zzzz} [\times 10^5 \text{a.u.}]$
singlet	8.7	17
quintet	2.5	7.9

と同様、singlet 状態の γ 値が大きくなることが判明した。当日は、この二量体における分子間距離依存性も含めたより詳細な解析について報告する。