

ケイ素-ケイ素結合を含む共役系の開殻性と
三次非線形光学物性についての理論研究

(阪大院基礎工) ○松井啓史, 福田幸太郎, 永海貴識, 中野雅由

Theoretical study on conjugated Si – Si bonds
on third order nonlinear optical properties

(Osaka University) ○Hiroshi Matsui, Kotaro Fukuda, Takanori Nagami, Masayoshi Nakano

【序】近年の合成技術の進展により、ケイ素-ケイ素結合を含む安定な化合物が数多く合成されるようになった。ケイ素-ケイ素結合には、 σ 電子が非局在化する σ 共役[1]や、 π 結合における開殻性の存在[2]といった、炭素-炭素結合には見られない特徴が備わっていることが知られている。しかしながら、そのような特徴が分子の物性や機能に与える効果については十分に明らかにされていない。

一方、非線形光学 (NLO) 物性については古くから共役長との相関が指摘されてきた[3]。また近年の我々の研究から、同様なサイズをもつ系において、三次 NLO 物性である第二超分極率 γ と一重項開殻性(y)との間に、中間的な y ($0 < y < 1$) を有する系が閉殻系($y = 0$)や完全開殻系($y = 1$)と比較して顕著に大きな γ を示すという相関が明らかになった[4]。そこで本研究では、ケイ素-ケイ素結合を含む一次元共役系について、 σ / π 結合の y と γ のサイズ依存性について量子化学計算を用いて解明することを目的とする。

【計算手法】検討した一次元系の構造式を図1に示す。構造最適化はRB3LYP/cc-pVDZ、 y の算出はPUHF/cc-pVDZ、 γ の算出は有限場法を用いてLC-UBLYP($\mu=0.33$)/aug-cc-pVDZ レベルで行った。 $C_\sigma(N)$ 、 $Si_\sigma(N)$ の構造についてはall-*anti*配座を、 $C_\pi(N)$ 、 $Si_\pi(N)$ の構造についてはall-*trans*型を検討した。座標軸については両端の14族元素を結ぶ直線を z 軸と定義した。

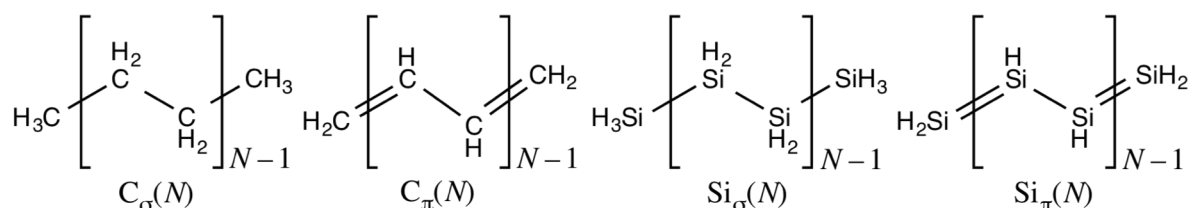


図1. 検討した一次元系の構造式

【結果】各系の γ_{zzzz}/N の鎖長依存性を図2に示す。 γ_{zzzz}/N の値は N の増加につれて、 $C_{\sigma}(N)$ では増加が殆ど見られないのに対して、 $C_{\pi}(N)$ 、 $Si_{\sigma}(N)$ 、 $Si_{\pi}(N)$ では増加した。これは共役長の伸張によるものと考えられる。一方、増加率については $Si_{\pi}(N)$ が $C_{\pi}(N)$ 、 $Si_{\sigma}(N)$ に比較して顕著に大きいことがわかる。 $N \leq 5$ の領域では $Si_{\pi}(N)$ のみが弱から中程度の開殻性を示すのに対して（図3）、他の系は閉殻($y = 0$)であることから、 $Si_{\pi}(N)$ では共役長の伸張に加えて中間的な y をとることが γ_{zzzz}/N の顕著な増大の原因と考えられる。また、 $C_{\pi}(N)$ と $Si_{\sigma}(N)$ については、 $N \leq 4$ の領域では $C_{\pi}(N) < Si_{\sigma}(N)$ であるが $N = 5$ で大小関係が逆転することから、増大率では $C_{\pi}(N)$ が $Si_{\sigma}(N)$ に勝ることが推測される。 γ 密度に基づく詳細な解析は当日報告する。

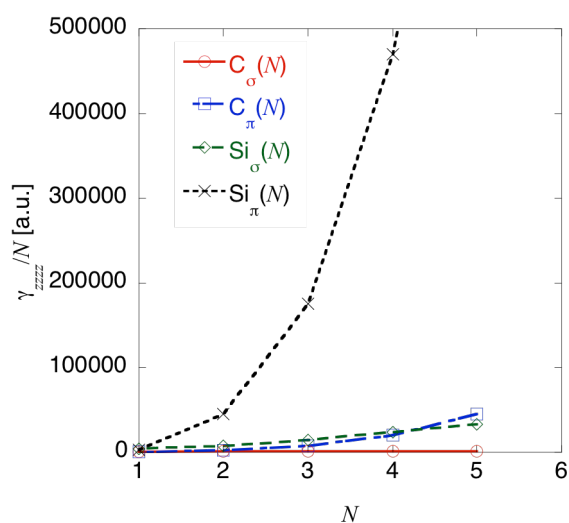


図2. γ_{zzzz}/N の鎖長依存性

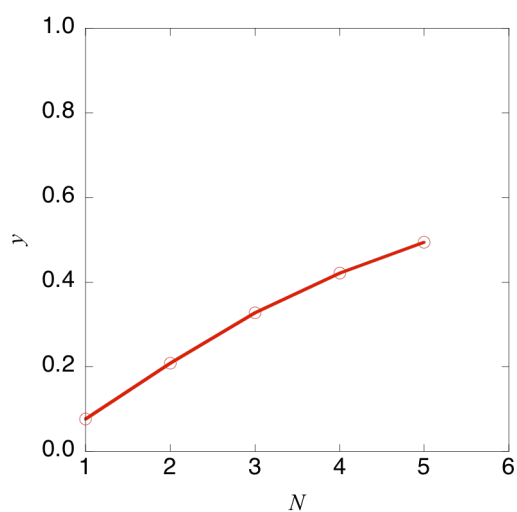


図3. $Si_{\pi}(N)$ の y の鎖長依存性

【参考資料】

- [1] R. Miller *et al.*, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359.
- [2] S. Nagase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, 195, 167.
- [3] J. L Brédas *et al.*, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 243.
- [4] (a) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 885; (b) M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 033001; (c) M. Nakano *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 142; (d) M. Nakano *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2013**, 38, 244306; (e) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1094.