

1G-09

非対称フェナレニル二量体を持つ第二超分極率の 分子間距離依存性に関する理論研究

(阪大院基礎工)

○福田 幸太郎、南田 有加、松井 啓史、高椋 章太、永海 貴識、中野 雅由

Theoretical study on the correlation between the intermolecular distance and the second hyperpolarizabilities of asymmetric phenalenyl dimers

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Kotaro Fukuda, Yuka Minamida, Hiroshi Matsui, Shota Takamuku, Takanori Nagami, Masayoshi Nakano

【序】近年の合成技術の進歩により、安定な開殻一重項性を持つ縮環 π 共役分子系が現実のものとなり、それに伴い開殻一重項系の構造、物性などの特性が詳細に調べられるようになった。この中で、我々は開殻性の指標となるジラジカル因子 y を基準とし、開殻分子系が持つ電子状態の解明、および非線形光学 (NLO) 物性の設計指針構築を行ってきた[1]。この我々が構築した設計指針に基づき、種々の開殻 NLO 分子系が実験的に合成され、実際に優れた NLO 物性を持つことが実証されている。一方、2013 年には、拡張した二電子二軌道モデルにより、非対称性を持つ開殻一重項分子系において、さらなる NLO 物性の増大が予測されたが、理論、実験どちらにおいても、未だ非対称開殻 NLO 分子系に関する検討は少なく、実在の非対称開殻 NLO 分子系の設計に必要な構造-特性相関に関する統一的な理解はなされていない[2]。そこで本研究では、中央原子を B^- 、 N^+ へと置き換えた非対称ヘテロフェナレニルダイマーおよび対称開殻系のコロネンダイマーへと着目する (Figure 1)。これらのヘテロフェナレニルダイマー系は等電子系でありながら、中央原子の違いに応じてモノマーのフロンティア軌道のエネルギー準位が変動し、電荷の非対称性を誘起することができ、さらに分子間距離 R をコントロールすることで、モノマーが持つフロンティア軌道間の相互作用を変動させることができる。これらの変数に基づき、構造-特性相関を解明することで、実在の非対称開殻一重項 NLO 分子における設計指針の構築を目指す。

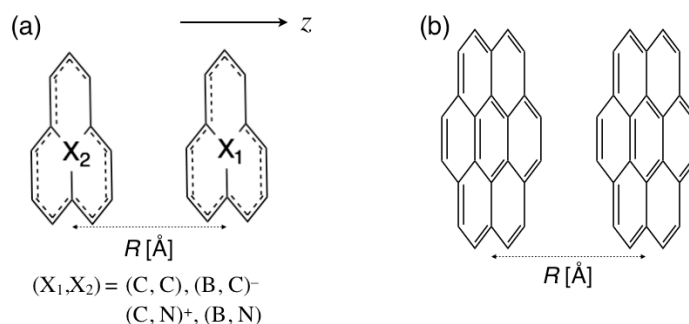


Figure 1. Model structures of hetero phenalenyl dimer (a) and coronene dimer (b).

【理論計算】各モノマーを0価においてU(R)B3LYP/6-311G*レベルで構造最適化を行った。種々の物性はLC-UBLYP($\mu = 0.33$)/6-31+G*レベルで算出した。以上すべての計算にはGaussian 09を用いた。

【結果】分子間距離 R に対するジラジカル因子 y の変化をFigure 2aに示す。対称なフェナレニルダイマーである(C,C)系に比べ、非対称な(B,C)系及び(C,N)⁺系は全領域で少し小さな y 値を持つことがわかった。この傾向は解析的な理論モデルに合致しており、非対称性の導入によってイオン性の配置が増大していることを示唆している[2a]。一方、非対称(B,N)系はモノマーで閉殻であるコロネンのダイマーと同様に、全ての領域で y は0であった。これは、解析モデルにおける非対称性が非常に大きい領域で y が0に落ちた領域（基底状態の主寄与がイオン性の閉殻系）に対応すると解釈できる。より直感的には、非常に大きな非対称性を持つ(B,N)系が、 R の増大に従い、分子間の結合的相互作用がヘテロリティックに開裂することを意味しており、ホモリティックに二つのラジカル種へと開裂する他のフェナレニルダイマーとは異なる開裂挙動を持つことを意味している。次に、マイクロなNLO物性の起源である第二超分極率の分子面間方向成分 γ_{zzzz} の R 依存性をFigure 2bへ示す。非対称なフェナレニルダイマーは対称な(C,C)系に比べ、数倍大きな γ 値を持ち、また最大となる R の値が大きくなることが分かった。この結果は、非対称性の導入によって開殻一重項系の γ 値が大きく増大することを示唆するだけでなく、実在の非対称開殻NLO分子を設計する際の具体的な指針の構築を可能とすることが考えられる。電荷密度分布を含めた非対称性の解析、及びフロンティア軌道を使った配置間相互作用(CI)法による電子状態の定性的な解析を含む詳細は当日報告する。

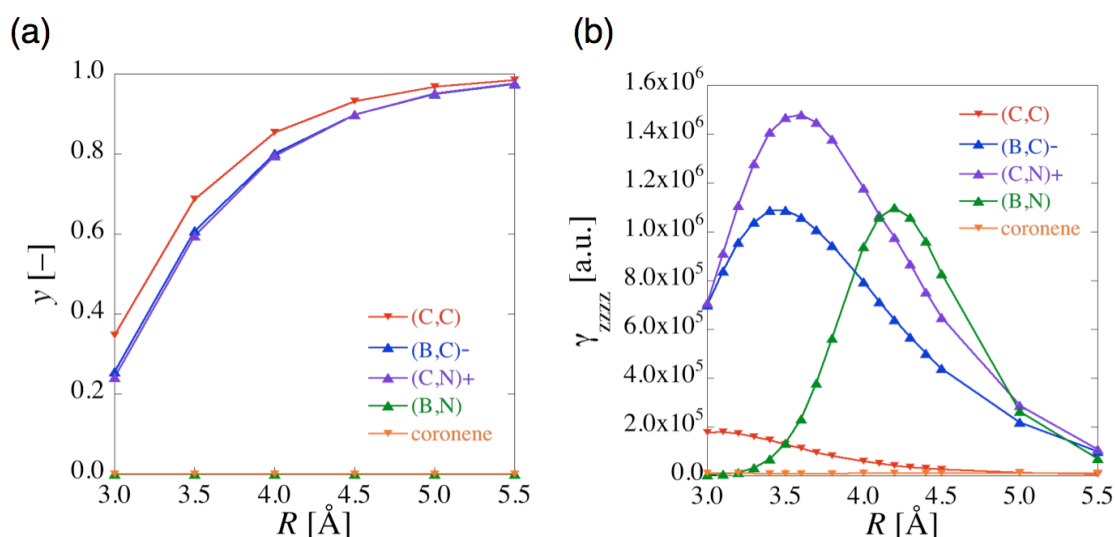


Figure 2. R -dependences of y (a) and γ_{zzzz} (b) for each model dimer.

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236 and references therein.
 [2] (a) M. Nakano et al. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 244306; *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1193. (b) Z. Zeng et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8572.