

一次元開殻分子集合系における開殻因子と 三次非線形光学物性の理論的研究

(奈良高専物質化学工学*、阪大院基礎工**)

○米田京平*、吉田航*、松井啓史**、松下尚之**、永海貴識**、中野雅由**

Theoretical study on open-shell character and nonlinear optical properties of one-dimensional aggregates composed of open-shell molecules

(Department of Chemical Engineering, NITNC*, Graduate School of Engineering Science,
Osaka University**)

○Kyohei Yoneda*, Wataru Yoshida*, Hiroshi Matsui**, Matsushita Naoyuki**,
Nagami Takanori**, Masayoshi Nakano**

【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、フォトン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) ジラジカル因子が中間の値を持つ系が、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、さらに大きな γ 値の増大が期待されるとともに、マルチラジカル性と γ 値の関係が荷電やスピン状態に顕著に依存することが理論的に予測されている[2]。

また我々は、実在一重項ジラジカル系の一種であるジフェナレニル分子 IDPL が、二量体を形成した際に各モノマー上の不対電子を介して共有結合的な強い分子間相互作用を示すこと、それに伴い分子間にわたる π 共役電子の拡張が γ 値の増大に強く寄与することを理論計算から見出した[3]。IDPL における強い分子間相互作用は、固体結晶中の IDPL が通常の C-C 原子間における van der Waals 半径の和 (3.4 Å) を大きく下回る分子面間距離 (3.137 Å) を示すという測定結果[4]からも実験的に明らかとなっている。

これらの結果は、単体では有限系である開殻分子が、クラスターや固体結晶中では大規模なマルチラジカル構造を有する可能性を示唆しており、今後の NLO 材料の設計を目指した新

たな展開として、単体での閉殻分子系だけでなく、マルチラジカル分子集合系を用いた新規高効率 NLO 物質の創出が期待できる。以前の研究で我々は、マルチラジカル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

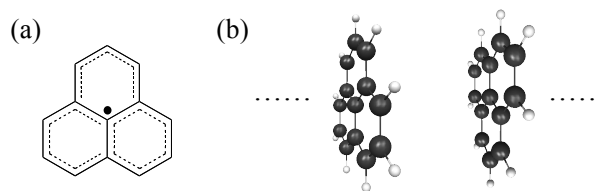


図 1. フェナレニル分子 (a) および π - π スタック構造からなる一次元集合系 (b)

カル系であるフェナレニル分子 (図 1a) の一次元 π - π スタッキング構造体 (図 1b) について検討した結果、分子面間距離の小さな領域において、系は共有結合的な非常に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際、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が判明した[5]。そこで本研究ではこの一次元フェナレニルラジカル分子集合系において、その荷電状態依存性について調査する。

【計算方法】 π - π スタッキング構造を持つフェナレニル分子 6 量体を対象系とし、この中性系および、+2 価、+4 価、+6 価イオンについて計算を行った。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】両系の y_i 値 ($i = 0,1,2$) および γ 値を表 1 に示す。系の一重項基底状態は、中性系は 3 つの y_i 値が中間的な値をとる中間ヘキサラジカル系であるのに対し、イオン化により系は、+2 価イオンではテトララジカル系、+4 価イオンではジラジカル系、+6 価イオンでは閉殻系へと状態が変化していることがわかる。これは、イオン化によりラジカル電子対が取り去られていることを示している。また、荷電状態の変化によって γ 値も顕著に変化し、+2 価イオンでは 15 倍以上の巨大な増大を示す一方、+4 価イオンでは非常に大きな負の値をとることが判明した。なお、閉殻状態

である+6 価イオンでは極めて小さな値をとる。以上より、マルチラジカル分子集合系の荷電状態変化は NLO 物性の高効率な制御法として期待される。詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys.*

Rev. Lett. **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013); C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011). [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).

表 1. 各系のジラジカル因子 y_i と第二超分極率 γ

	y_0 [-]	y_1 [-]	y_2 [-]	γ [$\times 10^6$ a.u.]
中性	0.761	0.422	0.274	3.44
+2	0.706	0.335	0.016	52.5
+4	0.745	0.006	0.006	-715
+6	0.000	0.000	0.000	0.0372