

2P126

開殻性を持つシクロパラフェニレンの 電子構造と非線形光学特性に関する理論研究

(阪大院基礎工¹, 京大化研²)

○松下尚之¹、松井啓史¹、高椋章太¹、永海貴識¹、岸亮平¹、茅原栄一²、山子茂²、
中野雅由¹

Theoretical study on the relationship between the electronic structure and 3rd
NLO property of open-shell cycloparaphenylene

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.¹, Institute for Chemical Research,
Kyoto Univ.²) ○Naoyuki Matsushita¹, Hiroshi Matsui¹, Shota Takamuku¹, Takanori
Nagami¹, Ryohei Kishi¹, Eiichi Kayahara², Shigeru Yamago², Masayoshi Nakano¹

【序】シクロパラフェニレン ($[n]$ CPP, n : 共役するベンゼン環の個数) はベンゼン環がパラ位で環状に繋がった形状を持つ分子(Fig 1a)であり、その特異な光学的性質から活発に研究が行われている[1]。近年、山子らの研究により、この CPP がジカチオン状態において開殻性を発現することが報告された[1a]。さらに、この報告では CPP の共役環数の違いに応じてジカチオン状態の開殻性が変化することが示されており、このような電子状態の変化は光学物性に影響を与える可能性が考えられ、新しい光機能性物質の観点からも非常に興味深い。

一方、我々は量子化学により定義される開殻性の指標となるジラジカル因子 y ($0 \leq y \leq 1$, $y = 0$: 完全開殻, $0 < y < 1$: 中間開殻, $y = 1$: 完全閉殻) に基づき、開殻分子系が持つ特異な電子状態を解明し、開殻性と非線形光学 (NLO) 物性との相関について、「中間的な開殻性を持つ系は、閉殻系や完全開殻系に比べて顕著に大きな NLO 物性を示す」という開殻 NLO 物質の設計原理を提案した[2]。

以上のような背景を踏まえ、本研究では、CPP²⁺を開殻 NLO 分子系という観点から検討し、構造-特性相関を明らかにすることを目的とする。

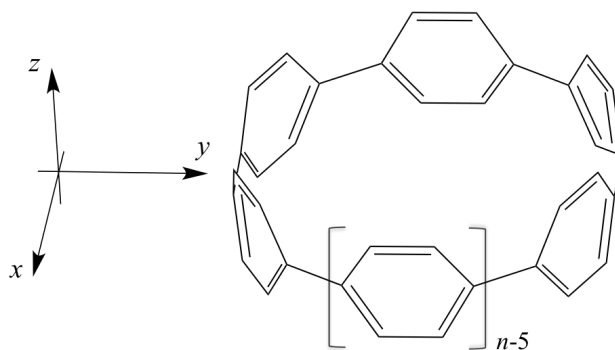


Figure 1. Model structures of $[n]$ CPP.

【理論計算】 $[n]$ CPP, $[n]$ CPP²⁺ ($n = 4 - 15$)の各系について U(R)B3LYP/6-31G* レベルで構造最適化を行い、種々の物性の算出は LC-UBLYP($\mu = 0.33$)/6-31G* レベルで行った。ジラジカル因子 y は非占有自然軌道の占有数 n_{LUMO} と定義し、静的第二超分極率 γ は各方向成分について、有限場 (Finite-Field) 法を用いて算出した。以上すべての計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果】 共役環数に対する CPP, CPP²⁺ のジラジカル因子 y の変化を Figure 2 に示す。CPP は共役環数によらず常にジラジカル因子 $y = 0$ の完全閉殻となった。一方、CPP²⁺ は共役環数が 6 以上で有限の y を与え開殻系となった。次に、共役環数に対する HOMO-LUMO ギャップの変化を Figure 3 に載せる。通常の π 共役系とは異なり、CPP は共役環数が増大するに従って HOMO-LUMO ギャップが増大する一方、CPP²⁺ は HOMO-LUMO ギャップが減少している。結果として、HOMO-LUMO ギャップが小さな領域で CPP²⁺ は開殻性を発現しており、共役環数に対し単調に y 値は増大している。以上の結果は Casado らの結果[1b]と定性的に合致する結果である。

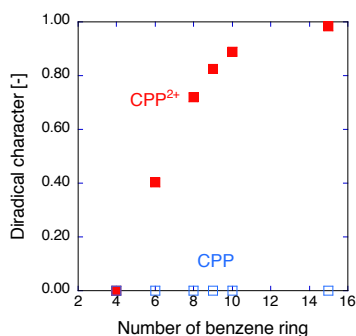


Figure 2. Size-dependences of y .

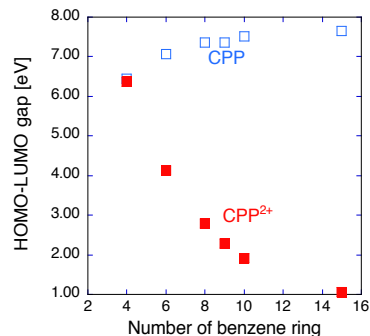


Figure 3. Size-dependences of HOMO-LUMO gap.

Table 1 に[10]CPP および[10]CPP²⁺の、分子レベルでの三次 NLO 特性を示す静的第二超分極率 γ を示す。[10]CPP($y = 0.00$)に対して[10]CPP²⁺($y = 0.89$)は絶対値で約 90 倍という非常に大きな γ 値を与えた。これは閉殻系よりも中間開殻系の方が高い γ 値を持つという知見と一致しているが、その値は、同サイズで最大級の二光子吸特性 (三次 NLO 効果の一つ) を与える開殻一重項分子であるジフェナレニル化合物 IDPL[2]よりさらに一桁大きい値である。共役環数に対する γ の依存性やこの顕著な増大の機構等の詳細については当日報告する。

Table 1. Second hyperpolarizability of [10]CPP and [10]CPP²⁺

System	[10]CPP	[10]CPP ²⁺
$\gamma_{xxxx} [\times 10^5 \text{ a.u}]$	2.08	-188

【参考文献】

- [1] (a) S. Yamago et al *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 338–344. (b) J. Casado et al. *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 3494. (c) K. Itami et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 5979. (d) J. Casado et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 11683-11692. [2] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236 and references therein.