

1次元 π ラジカル多量体の非線形光学物性に対する静電場印加効果¹阪大院基礎工○松井啓史¹, 渡部晃希¹, 永海貴識¹, 山根正暉¹, 岸亮平¹, 中野雅由¹Effect of Static Electric Field Application on Nonlinear Optical Properties of One-Dimensional π -Radical Aggregates○Hiroshi Matsui¹, Koki Watanabe¹, Takanori Nagami¹, Masaki Yamane¹, Ryohei Kishi¹, Masayoshi Nakano¹¹ Department of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 Effect of static external electric field application on nonlinear optical (NLO) properties of one-dimensional π -radical aggregates composed of 1,2,3,5-dithiadiazolyl (DTDA) radicals is investigated. In DTDA dimer, the first and second hyperpolarizability dramatically varies their values and signs as amplitude of external electric field increases. Increase of intermolecular distance in the DTDA dimer is found to intensify this variation of NLO properties in accordance with our previous theoretical model study. The DTDA tetramer indicates similar variation to the dimer, and exhibits 240 times enhancement of first hyperpolarizability per monomer compared to the dimer. Further analyses reveal that these variations occur in the region changing from multiradical state to charge-transfer state.

【序】 これまでの我々の研究により、中間的な開殻性を有する系が顕著に大きな非線形光学 (NLO) 物性を示すことが明らかとなっている[1]。さらに、開殻系への非対称性の導入によるさらなる NLO 物性の増大が理論モデルにより予測されている[2]。しかしながら、非対称性が NLO 物性に及ぼす影響を実在分子系で検討した例は少なく、系統的な解析は未だ十分ではない。そこで本研究では共有結合的分子間相互作用を有し、分子間距離によって開殻性を、電場印加によって非対称性をそれぞれ制御できる 1 次元 π ラジカル多量体に着目し、実在分子系における開殻性-非対称性-NLO 物性の相関を検討すると同時に、静電場印加による NLO 物性スイッチングの可能性を明らかとすること目的とした。

【方法 (理論)】

π ラジカル分子として実在分子であり合成例[3]が報告されている 1,2,3,5-dithiadiazolyl (DTDA)を採用した。構造最適化は単量体についてのみ、 C_{2v} 対称性の下、UMP2/6-311+G*を用いて行った。多量体の構造については、構造最適化した単量体を分子間距離 d だけ離して平行に配置したものを採用した (Fig. 1)。開殻性、電荷および非線形光学物性の算出には LC-UBLYP($\mu = 0.33$)/6-31+G*を用いた。静電場は分子面外方向に印加し、NLO 物性 (第一超分極率 β および第二超分極率 γ) については分子面外方向成分のみを検討した。

【結果・考察】

Fig. 2, Fig. 3 に DTDA 二量体の β および γ への静電場印加効果をそれぞれ示す。二量体の β および γ は F の増加に伴って符号と大きさが顕著に変化した。特に、 $0.015 \leq F$

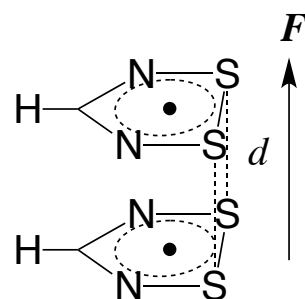


Fig. 1. Structure of DTDA multimer. The direction of external electric field is also shown.

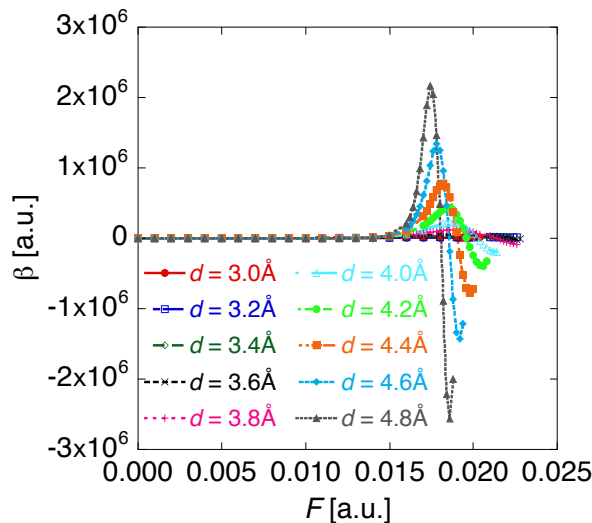


Fig. 2. Dependence of β of DTDA dimer on external electric field F .

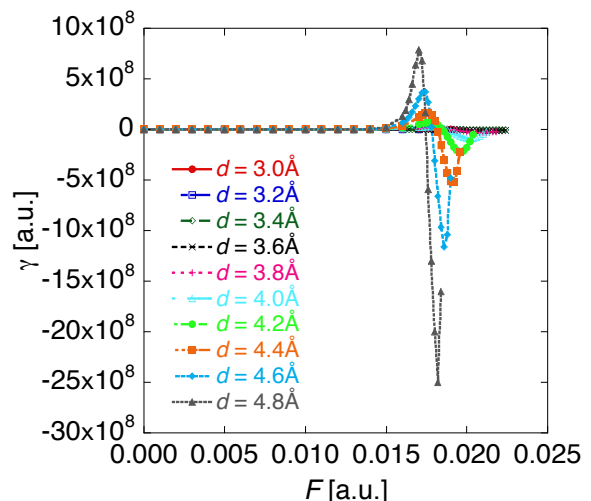


Fig. 3. Dependence of γ of DTDA dimer on external electric field F .

≤ 0.020 a.u.の領域で鋭敏な変化を見せ、また変化の度合いは d が大きいほど急激になった。また、いずれの d においても極小値(負の γ 値)は極大値(正の γ 値)よりも大きな絶対値をもつことが明らかとなった。 γ 値の大きさについては、 $d = 4.8 \text{ \AA}$ の系において、 $F = 0$ の場合に比べて極大値で 9×10^4 倍、極小値で 3×10^5 倍を示した。これらの傾向は過去の理論モデルによる予測と良い一致を示している[2]。

Fig. 4に $d = 3.2 \text{ \AA}$ のDTDA四量体への静電場印加効果を示す。四量体の β も二量体と同様に F の増加に伴った顕著な変化を示した。顕著な変化を示す領域は $0.010 \leq F \leq 0.015$ a.u.と二量体より小さい方向にシフトした。また、単量体あたりの β の極大値は同じ分子間距離を有する二量体に比べて240倍もの増大を示した。

また、電荷密度およびスピン密度の解析から、二量体・四量体のいずれにおいても、NLO物性が急激に変化する領域においてはマルチラジカル状態から電荷移動状態への移り変わりが起きていることが明らかとなった。

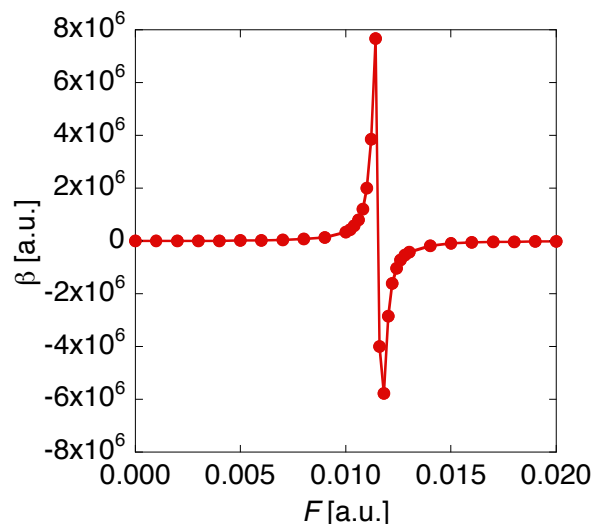


Fig. 4. Dependence of β of DTDA tetramer with $d = 3.2 \text{ \AA}$ on external electric field F .

【参考文献】

[1] (a) M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001; (b) M. Nakano, B. Champagne, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236; (c) M. Nakano, B. Champagne, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2016**, *6*, 198; (d) M. Nakano, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 27.

[2] M. Nakano, B. Champagne, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 244306.

[3] A. Cordes *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7232.