

らせん分子系における分子内パンケーキ結合の開殻性と 非線形光学特性についての理論的研究

阪大院基礎工
○高椋章太, 中野雅由

Theoretical study on open-shell nature and nonlinear optical properties in intramolecular pancake-bonded helical molecules

○Shota Takamuku¹, Masayoshi Nakano¹

¹Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 In our previous studies, we have revealed the correlation between the diradical character (y), which is an index of open-shell nature of molecules, and the second hyperpolarizability (γ), which is the third-order nonlinear optical (NLO) property at the molecular scale. On the basis of “ y - γ correlation”, we have predicted large enhancement of γ values in a variety of open-shell singlet molecular systems with intermediate y values. To realize such an electronic structure, we focus on systems with pancake bonding, which have a covalent-like bonding between the stacked π -radicals. Recently, we have theoretically clarified that helical molecules with pancake bonding, which is the intramolecular pancake bonded systems, have intermediate diradical character. In this study, we investigate the relationship between y and γ in these intramolecular pancake bonded systems and revealed large enhancement of γ values in some systems.

【序】 これまでの研究で、我々は分子の開殻性の指標であるジラジカル因子(y)と三次非線形光学(NLO)特性の分子レベルの起源である第二超分極率 γ との関係を理論的に明らかとし、 y が0(閉殻)と1(完全開殻)の間の中間開殻性を有する分子系において γ が増大するという分子設計指針を提案してきた[1]。この分子設計指針に基づき、これまでに縮環炭化水素系を中心に様々な具体的な分子系が提案され、実際に大きな三次NLO特性を示すことが理論及び実験の両面から明らかとなっている[2]。

パンケーキ結合とは、フェナレニルのような π ラジカルを有する分子が π スタッキングすることで生じる共有結合的な相互作用であり、中間開殻性を有し、高いNLO特性を示す可能性があることが理論的に示されている[3]。これまでの研究で、我々はheliceneのようならせん構造を有する有機分子系にラジカルを有するような部分骨格を導入することで、分子内パンケーキ結合が形成され、中間的な開殻性を示すことを理論的に明らかにしてきた[4]。本研究では、このようならせん構造を有する分子内パンケーキ結合系においても、同じ機構により大きな三次NLO特性が期待されると予想し、量子化学計算により開殻性と三次非線形光学特性の関係について検討した。

【計算方法】 分子間パンケーキ結合を有する可能性があると考えられた三つの構造(8CTR、7AZ、13C₂NHTCN)に加えて、helicene誘導体(5CTR)、と類似構造を持つ閉殻系(13C₂NH)及び閉殻(もしくは開殻性の小さい)の構造異性体(10helicene、7helicehe)について、構造最適化M05-2X/6-31G*を行い、ジラジカル因子 y をPUHF/6-31+G*、 γ をLC-BLYP($\mu=0.33$)/6-31+G*にて計算を行った。それぞれの構造はFig. 1に示した。

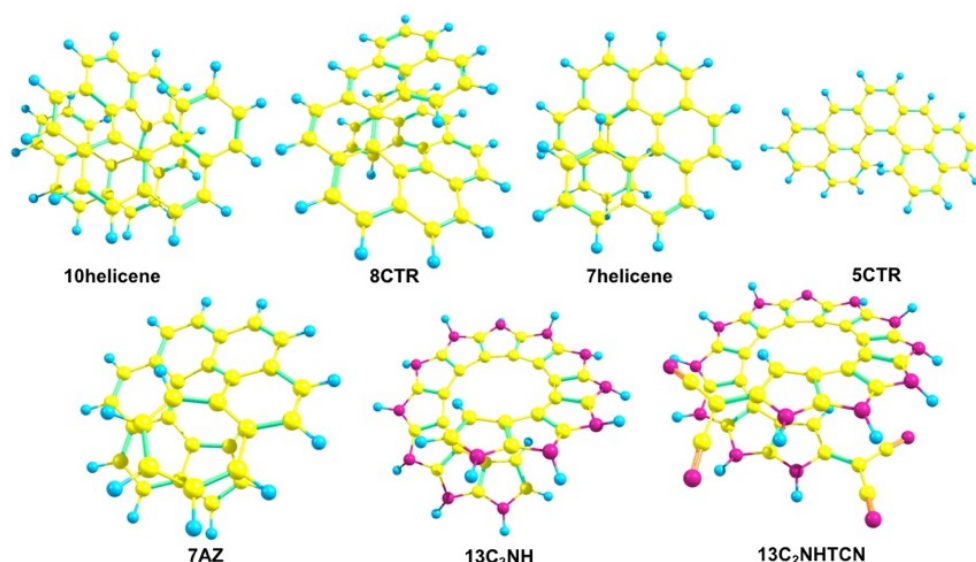


Fig. 1. Model molecules

電子間の相互作用の様式として、結合を介した(Trough-Bond:TB)相互作用と空間を介した(Through-Space:TS)相互作用とが存在し得るため、 γ については以下の γ のテンソル成分の配向平均(γ_s)を計算した。

$$\gamma_s = \frac{1}{5} \{ \gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xyxy} + \gamma_{yyzz} + \gamma_{zzxx}) \}$$

【結果・考察】 Table 1 は各系の y 及び γ_s の結果を示している。得られた結果から、**10helicene**、**7helicene** 及び **13C₂NH** はいずれもほぼ閉殻であることが判明した。また、すでに中間的な開殻性であることがわかっている **8CTR**、**7AZ**、**13C₂NHTCN** に加えて、**5CTR** でも中間的な開殻性が得られることが明らかとなった。

5CTR については Fig. 1 からわかるように、パンケーキ結合を形成せず TB 相互作用による寄与によって中間的な開殻性となったものと考えられる。それぞれ閉殻系と異性体または類似構造の γ_s を比較すると、閉殻系よりも中間的な開殻性を有する分子系の方が、1.8–8.2 倍程度 γ_s が大きいことが判明した。これらは開殻性の寄与によるものと推測される。**8CTR** において **10helicene** からの γ_s の増大率が小さい理由としては $y = 0.833$ と完全開殻に近いことが考えられる。一方、**5CTR** や **7AZ** は、異性体である **7helicene** と比較して 7 倍以上の γ_s の増大が見られる。これらの理由としては、中間開殻性に加えて、**5CTR** ではラジカル間距離の増大による効果、**7AZ** ではラジカルユニットである両端の 5 員環と 7 員環の間の電荷移動による効果の寄与が考えられる。発表では γ_s の各方向成分の解析をもとに、より詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] M. Naknao *et al.* *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007).
- [2] K. Kamada *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3544 (2007); M. Nakano *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3236 (2015)
- [3] K. Yoneda *et al.* *Chem.-Eur. J.* **20**, 11129 (2014).
- [4] S. Takamuku *et al.* *Chem.-Eur. J.* **23**, 7474 (2017).

Table 1. y and γ_s values

	y [-]	γ_s [$\times 10^3$ a.u.]
10helicene	0.000	21.20
8CTR	0.833	37.63
7helicene	0.097	16.70
5CTR	0.626	136.16
7AZ	0.721	125.53
13C₂NH	0.004	16.81
13C₂NHTCN	0.556	63.44