

4P035

一次元マルチラジカル水素鎖モデルの
三次非線形光学物性に対する荷電効果に関する理論研究

¹奈良高専物質化学工学, ²阪大院基礎工

○吉田航¹、米田京平¹、松井啓史²、永海貴識²、岸亮平²、中野雅由²

**Theoretical study on charge effect of third-order nonlinear optical property
for one-dimensional multi-radical hydrogen chain system**

○Wataru Yoshida¹ Kyohei Yoneda¹ Hiroshi Matsui² Takanori Nagami²
Ryohei Kishi² Masayoshi Nakano²

¹Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College

²Graduate School of Engineering Science, Osaka University

【Abstract】 The second hyperpolarizabilities (γ) of one-dimensional hydrogen chain model systems with various charge states are investigated by using Sum-Over-States method to elucidate charge effect on the γ of one-dimensional multiradical systems. It is found that the γ value of the dicationic H_4 chain is much larger than γ of the neutral one and that their internuclear distance dependences are significantly different from each other.

【序】

非線形光学 (NLO) 物性は次世代のエレクトロニクスやフォトニクス材料が持つべき特性として注目されており、中でも我々は、これまで未開拓領域であった開殻分子系に着目し、新規高効率 NLO 物質の探索を行ってきた。近年我々は 2 電子 2 軌道モデルを用いた VCI 法に基づき、三次 NLO 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を見出し、特に中間的なジラジカル因子を有する開殻一重項分子系が、閉殻 ($y=0$) や完全開殻系 ($y=1$) に比べ γ 値が顕著に増大するという新たな分子設計指針を提案した[1]。この設計指針に基づく開殻一重項分子として縮環 π 共役分子系や遷移金属錯体などに焦点を当て、*ab initio* MO 法や非制限密度汎関数法に基づき理論計算を行った結果、これらの化合物が大きな三次 NLO 物性を示すことが判明している。さらに、実在一重項ジラジカル分子の一種であるジフェナレニル分子が実際に合成され、この物性を評価したところ、大きな非線形光学特性を示すことが実験的にも確認されている[2]。

一方、過去の我々の報告において、単一のラジカル対からなるジラジカル系だけでなく、複数のラジカル対を有する一次元マルチラジカル系について検討したところ、ジラジカル系に比べてさらなる大きな γ の増大が見出された[3]。加えて、一次元フェナレニルラジカル分子集合体において、荷電状態の変化が γ 値に大きく影響を与え、特にジカチオン系では中性系を大きく上回る顕著な γ の増大が見られることが明らかとなった[4]。しかしながら、その増大メカニズムの詳細については明らかとなっていない。そこで本研究では、最もシンプルな 1 次元マルチラジカルモデルとして 1 次元

水素鎖を用い、種々の荷電状態における物性を検討することで、マルチラジカル系の荷電状態依存性とそのメカニズムを明らかにする。

【方法】

4つの水素原子を1列に並べた H_4 モデル (Fig.1) を対象系とし、この中性状態とジカチオン状態の2つの系におけるジラジカル因子と γ 値を検討した。ジラジカル因子 y_i は PUHF/6-31++G**法より得た自然軌道占有数 (HONO- i 、LUNO+ i) から算出し、テトララジカル系である中性系に対しては2つのジラジカル因子 y_0 、 y_1 により系の開殻性を評価した。また γ 値は Full-CI/6-31++G**法に基づく Sum-Over-State 法を用いて算出した。核間距離 R をそれぞれ変化させた際の y 値と γ 値の変化について、中性系とジカチオン系とで比較検討を行った。

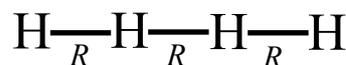


Fig.1. H_4 chain model

【結果・考察】

ジラジカル因子と γ 値の核間距離依存性を Fig.2 に示した。ジラジカル因子は両系ともに核間距離の増大にともない増加し、ほぼ同様の傾向を示した。それに対して γ 値は、中性系に比べてジカチオン系において非常に大きな増大が見られ、特に最大値で比較するとジカチオン系は中性系より1000倍以上大きな γ 値を示すことが判明した。また、最大値を与えるピークの位置も2つの系で大きく異なることが分かった。なお当日は、摂動論に基づく仮想遷移過程ごとの寄与について議論し、また H_4 モデルにおける中央部分の核間距離と両端の核間距離をそれぞれ独立に変化させた場合の γ 値の変化についても発表する。

【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); M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3236 (2015). [2] K. Kamada et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 3544 (2007); *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 232 (2013). [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **432**, 473 (2006); K. Yoneda et al., *ChemPhysChem* **12**, 1697 (2011). [4] K. Yoneda, M. Nakano et al., *Chem.–Eur. J.* **20**, 11129 (2014).

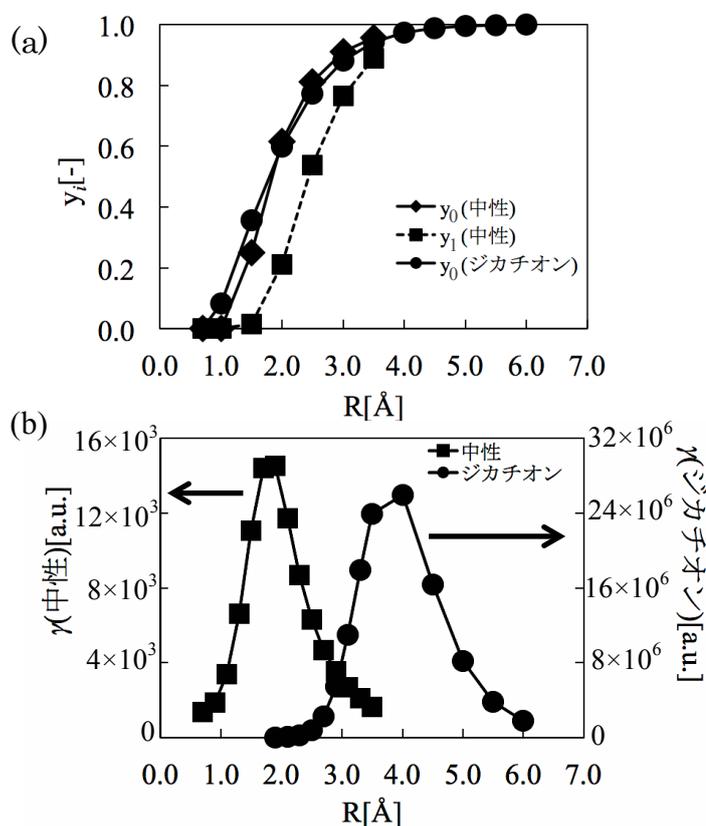


Fig.2 (a)Diradical characters and (b)hyperpolarizabilities of neutral and dicationic H_4 chains.