

## 開殻分子からなる1次元無限系の光応答特性についての理論研究

<sup>1</sup>阪大院基礎工

○岸亮平<sup>1</sup>, 當波孝凱<sup>1</sup>, 山根正暉<sup>1</sup>, 岡田健治<sup>1</sup>, 中野雅由<sup>1</sup>

### Theoretical Study on the Optical Response Properties of Infinite One-Dimensional Systems Composed of Open-Shell Molecules

○Ryohei Kishi<sup>1</sup>, Takayoshi Tonami<sup>1</sup>, Masaki Yamane<sup>1</sup>, Kenji Okada<sup>1</sup>, Masayoshi Nakano<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

**【Abstract】** Unique covalent-like intermolecular interactions between open-shell molecular species are expected to affect the physico-chemical properties in their aggregates or in solid-state like molecular crystals. In the present study, we focus on the nonlinear optical response properties of infinite one-dimensional systems composed of open-shell singlet diphenalenyl diradical molecules by the band-structure calculations combined with the nonlinear response theories based on the broken-symmetry density functional theory method. After the examination of numerical accuracy, we discuss effects of intermolecular interactions on the nonlinear optical properties of infinite one-dimensional open-shell molecular crystals.

#### 【序】

近年、開殻性を有する分子の物質材料への応用に対する期待が高まっている。従来から知られている高スピン分子をユニットとする分子磁性材料に関する研究に加え、特に近年一重項開殻系の有する特異な物性を活用する研究が盛んに行われてきた。我々は、これまで一重項開殻分子系の電子構造と光学応答特性の關係に着目し、中間ジラジカル性を持つ分子系の三次非線形光学 (NLO) 特性が、閉殻分子系や完全開殻分子系と比較して著しく増大すること、およびその増大機構を解明した[1]。一方、NLO 材料としての応用を考える上では、単分子レベルでの性質が、集合系やマクロ系における NLO 特性の増大につながるかを検討することが重要である。本研究では、開殻分子からなる分子性結晶を対象とし、ユニット数  $N \rightarrow \infty$  の 1 次元無限系の NLO 特性について議論する。このような系は実際に結晶が得られており、例えばジフェナレニルラジカル分子 IDPL (Fig. 1) は、結晶相で 1 次元 slipped-stacking 型針状結晶を形成することが知られている [2]。隣り合う分子間のフェナレニル環同士は、3.1~3.2 Å 程度の小さな  $\pi$ - $\pi$  スタッキング距離を持ち、共有結合性の分子間相互作用が示唆される[2,3]。このことから、マクロな NLO 特性における開殻分子特有の分子間相互作用に由来する増大が期待される[3]。

$N$  の増大に伴うユニットあたりの NLO 応答量の収束性は、一般に分子間相互作用が強い場合には良くないと予想され[4]、 $N$  量体のクラスタ計算の結果を用いた外挿法による予測には大きな  $N$  での計算が必要となり容易ではない。そこで、結晶の周期性を考慮したバンド構造計算による物性予測が重要となる。最近、Broken-symmetry DFT 法による開殻系のバンド構造計算と (非) 線形応答理論に基づく (超) 分極率計算法が、バンド構造計算プログラム CRYSTAL17 に実装された[5]。しかし具体的な開殻系への応用は、フェナレニルモノラジカルの  $\pi$  スタック型 1 次元無限系のみにとどまり [5]、IDPL のような分子内の  $\pi$  共役の方向と周期性の方向が一致するような系での適用性や構造-特性相関については未解明である。そこで本研究では、バンド構造計算プログラムによる超分極率計算の適用性について検討し、開殻分子からなる分子性結晶の NLO 特性について議論する。

## 【方法】

本研究では、1次元無限系での計算を、CRYSTAL17を用いたバンド構造計算により行う。この際、静的（非）線形光学応答量はcoupled-perturbed Kohn-Sham (CPKS) 法に基づく解析微分法により算出する。CRYSTAL17のバンド構造計算では、Gauss型AO基底と組み合わせたBloch関数を用いて結晶軌道を展開するため、GaussianのようなGauss型AO基底を用いた有限系の計算と同じレベルでの比較が可能である。本研究では、単分子では中間の開殻性を持ち、結晶相で1次元slipped-stacking型針状結晶を形成することが知られているIDPL誘導体 (Fig. 1a, 1B) [2]の三次NLO特性を検討する。ここでは、側鎖フェニル基を水素で置き換えたモデル系 (Fig. 1a, 1A;  $y = 0.685$  at the LC-UBLYP/6-31G\* level) を採用した。単量体の構造最適化をRB3LYP/6-311G\*レベルで行い、slipped-stacking型N量体モデルIDPL(N)は、向かい合うフェナレニル環が中心炭素原子を揃えて平行になるよう配置し、面間距離 $D$ を調整することで構築した (Fig. 1b)。得られた構造をもとに、 $\gamma$ について、Gaussian 09を用いたN量体のクラスタ計算 ( $N = 1 \sim 11$ ) における結果と、CRYSTAL17を用いた無限系 ( $N \rightarrow \infty$ ) の結果を比較した。クラスタ計算では、 $\gamma$ はCPKS法で解析的に求めた低次の応答量の外部電場に対する数値差分から算出した。バンド構造計算では、1ユニットセルあたり1分子となるように設定し (Fig. 1b)、1次元方向以外の方向には500 Åの大きさを持つユニットセルを用いた。また、 $k$ 点のサンプリングは既往の研究の設定を採用した[5]。以上の計算はLC-UBLYP ( $\mu = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$ )レベルで種々のAO基底関数系を用いて行った。すべての計算において、超分極率はB-conventionによる定義[6]を用いた。

## 【結果・考察】

無限系での計算結果を検証するために、まずはSTO-3G基底関数系で面間距離 $D$ を3.1 Åとした場合についてN量体のクラスタ計算の結果を比較した。Fig. 2にIDPL(N) ( $N = 1 \sim 11$ )の $x$ 軸方向成分の第二超分極率 $\gamma_{xxxx}$ から求めた $\Delta\gamma_{xxxx}(N) \equiv \gamma_{xxxx}(N) - \gamma_{xxxx}(N-1)$ のN依存性を示す。この結果より、 $\Delta\gamma_{xxxx}(N)$ は $N = 8$ 前後から徐々に収束していく様子が見られた。 $N = 1 \sim 11$ の範囲で $\Delta\gamma_{xxxx}(N) = a - b \exp(-cN)$ の関数形でフィッティングした結果 (Fig. 2)、外挿値 $\Delta\gamma_{xxxx}(N \rightarrow \infty)$ は $5.90 \times 10^6 \text{ a.u.}$ と予想された。一方、バンド構造計算から直接算出した単位ユニットあたりの $\gamma_{xxxx}$ は $5.86 \times 10^6 \text{ a.u.}$ となり、両者の相対誤差は1%以内となった。よって、選択したユニットセルの設定や $k$ 点のサンプリングは、本計算レベルにおいては十分妥当であると考えられる。

モノマーでの計算結果は $1.00 \times 10^6 \text{ a.u.}$ であり、LC-UBLYP/STO-3Gレベルの計算では、1次元無限系の形成により6倍程度の単位ユニットあたりの $\gamma_{xxxx}$ 値の増大が得られる結果となった。一方、Table 1に示す $N = 1 \sim 3$ でのクラスタ計算の結果から、基底関数の選択により、絶対値とともに増大率や収束性も変化すると考えられる[5,7]。当日はバンド構造や基底関数依存性などについても議論する予定である。

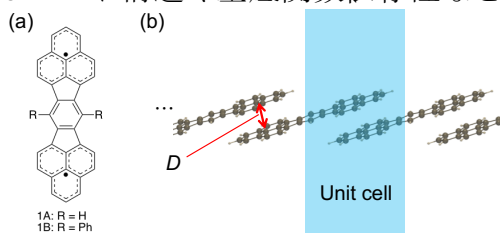


Fig. 1. Structures of IDPL derivatives (a) and IDPL slipped stacking model (b).

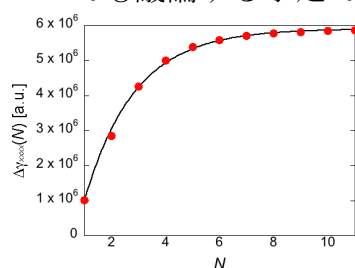


Fig. 2.  $N$  dependence of  $\Delta\gamma_{xxxx}(N)$  (plots) and its fitting curve (line) at the LC-UBLYP/STO-3G level.

Table 1. Basis set dependence of  $\Delta\gamma_{xxxx}(N)$  [ $10^6 \text{ a.u.}$ ].

$N$	STO-3G	6-31G*
1	1.00	1.55
2	2.84	6.06
3	4.25	11.3

## 【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 033001; M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 3126.
- [2] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6564. [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 454, 97.
- [4] H. Matsui et al., *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 6779. [5] S. Salustro et al., *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 6756.
- [6] A. Willets et al., *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7590. [7] K. Yoneda et al., *Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 11129.