

カーボンナノベルト系の開殻性、芳香族性および 非線形光学特性の理論研究

阪大院基礎工

○山根正暉, 岸亮平, 當波孝凱, 岡田健治, 永海貴識, 中野雅由

Theoretical Study on Open-Shell Nature, Aromaticity, and Nonlinear Optical Properties of Carbon Nanobelts

○Masaki Yamane, Ryohei Kishi, Takayoshi Tonami, Kenji Okada,
Takanori Nagami, Masayoshi Nakano
Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 Relationship among geometric features, electronic structures and third-order nonlinear optical (NLO) properties of carbon nanobelts (CNBs) are investigated by using the density functional theory (DFT) method. A CNB composed of five- and six-membered rings (IF-CNB, 42π), which involves repeating indenofluorene (IF) units, is expected to exhibit both multiradical character and relatively strong aromaticity, while that composed only of six-membered rings (CNB, 48π) is shown to be a closed-shell weak antiaromatic species. Open-shell electronic structure of IF-CNB is shown to be closely related to its *p*-quinodimethane (*p*QM)-like substructures and several geometric features of the system. Third-order NLO properties of open-shell IF-CNB is expected to be enhanced more than three times as large as those of the closed-shell CNB. These results indicate the possibility of further multi-functionalizations of belt-shaped hydrocarbons by fusing five-membered rings.

【序】 一重項開殻分子は、その特異な電子状態と外場応答性から、近年様々な分野で注目を集めている。一重項開殻分子は狭い HOMO-LUMO ギャップを持つため、反芳香族性との関係から盛んに研究されている。例えばインデノフルオレン (IF, 20π , Fig. 1b) とその拡張系では、*p*-キノジメタン (*p*QM, Fig. 1a) 骨格に由来する開殻性を示し、中央の五員環領域における開殻性と反芳香族性、三次非線形光学 (NLO) 特性の間に空間的な相関が見出されている[1]。一方、2017年に合成されたカーボンナノベルト (CNB, Fig. 2a) は、(6,6)アームチェアカーボンチューブ (CNT) の部分構造であることから CNT のボトムアップ合成の端緒となるだけでなく、そのベルト状構造に由来した電子状態が注目を集めている[2]。CNB は、中央の六員環では局所的な芳香族性を示すが、分子全体では 48π 電子系となるため、Hückel 則に基づく分類からは反芳香族化合物となる。開殻性と芳香族性はともに物理量ではないが、対応する指標は系の安定性や物理化学的特性などと相関があり、新規な物性制御のための分子設計指針を与える。本研究では、IF と CNB の構造をもとに、五員環と六員環からなるベルト状化合物 (IF-CNB, Fig. 2b) を新たに提案する。これは、IF を曲面に沿って周期的に繰り返した構造

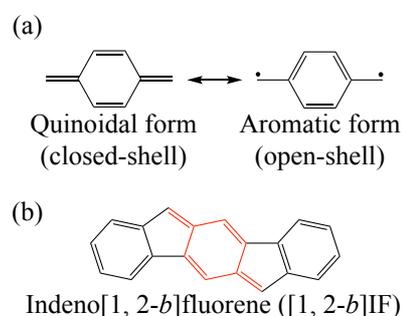


Figure 1. Quinoid/aromatic resonance forms of *p*-quinodimethane (*p*QM) (a), indeno[1,2-*b*]fluorene ([1,2-*b*]IF) (b).

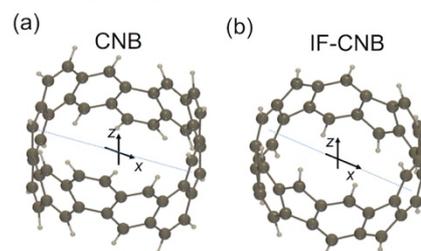


Figure 2. Structure of carbon nanobelt (CNB) synthesized by Povie et al. (a), and that of IF-CNB (b).

に対応し、 p QM 骨格に由来する開殻性を持ちながら、同時に分子全体では 42π 電子となり芳香族性化合物に特有の諸性質を示すことが期待される。本研究では、量子化学計算を用いて CNB、IF-CNB の開殻性と芳香族性、三次 NLO 特性の相関を明らかにし、非平面ベルト状化合物の開殻性に基づく電子構造と物性制御の新規分子設計指針を構築することを目的とする。

【方法 (実験・理論)】 各系の構造最適化を RB3LYP/6-311G*レベルで行った。開殻性の指標となるジラジカル因子 y_i (0 [閉殻] $\leq y_i \leq 1$ [完全開殻])は i 番目の非占有自然軌道(LUNO + i) の占有数で定義し、分子レベルの三次 NLO 特性を特徴づける静的第二超分極率のテンソル成分 γ_{xxxx} (x 軸方向成分)は、全エネルギーの外部静電場に対する差分に基づく有限場法を用いて算出した。これらの電子状態計算は LC-(U)BLYP/6-31+G*レベルで行った。また、芳香族性は gauge-including magnetically induced current (GIMIC) 法を用いて、非局在化した π 電子に由来する磁場誘導環電流から評価する。GIMICに必要な無摂動および磁場摂動電子密度を LC-(U)BLYP/6-311+G**レベルで計算し、円環に対して垂直な方向 (z 軸) に磁場を印加したときの誘導電流密度を可視化した。

【結果・考察】 構造最適化の結果、CNB、IF-CNB ともに D_{3d} の最も高い対称性で安定構造を有することが分かった。ジラジカル因子 y_i と γ_{xxxx} の計算の結果を Table 1 に示した。CNB は閉殻である一方、IF-CNB は y_0 と y_1 が縮退した中間テトララジカル性を示すことがわかった。LC-RBLYP レベルで算出した分子軌道準位の解析から、CNB では HOMO-LUMO ギャップが大きく開く (6.7 eV) のに対して IF-CNB では HOMO-LUMO ギャップが狭く (4.3 eV)、HOMO と HOMO-1、LUMO と LUMO+1 がそれぞれ縮退していることに起因していると考えられる。この IF-CNB のフロンティア軌道の縮退様式は代表的な芳香族化合物であるベンゼンのものと同様である。また、磁場誘導電流密度 (Fig. 3) の解析から、CNB は全体として弱い反芳香族的であると予測される一方、IF-CNB は全体で時計回りの強い反磁性環電流を示しており、芳香族化合物に特徴的な磁場応答を示す。これは、IF-CNB が 42π 電子系であることに加えて、ベンゼンと同様な縮退様式のフロンティア軌道が起因していると考えられる。 γ_{xxxx} の値を比較すると、IF-CNB の方が CNB より 3.6 倍大きな γ_{xxxx} の値を持ち、より大きな三次 NLO 物性を示す可能性があることが明らかになった。これは、IF-CNB の中間的な開殻性に起因するものと考えられる。以上の結果から、IF-CNB は芳香族性と開殻性を併せ持ち、優れた NLO 特性を示す開殻芳香族分子の一例であると期待される。IF-CNB の電子状態の詳細な解析は当日報告する。

【参考文献】

- [1] K. Fukuda *et al.* *J. Phys. Chem. A* **119**, 10620 (2015).
 [2] G. Povie *et al.* *Science* **356**, 172 (2017).
 [3] M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3236 (2015); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007).

Table 1. Results of diradical characters y_i and static second hyperpolarizability tensors, γ_{xxxx} for CNB and IF-CNB.

Compound	y_0	y_1	y_2	γ_{xxxx} [10^3 a.u.]
CNB	0.000	0.000	0.000	58.6
IF-CNB	0.387	0.387	0.127	213

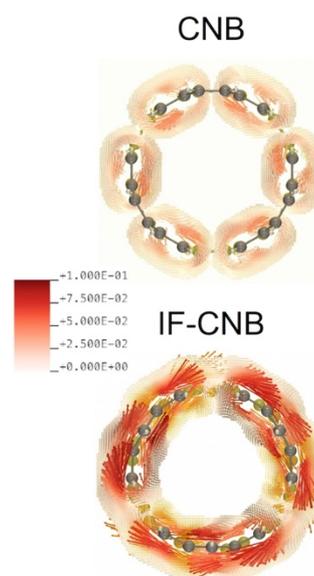


Figure 3. Magnetically induced current (MIC) density vector plots of CNB and IF-CNB evaluated on the plane perpendicular to the z -axis and 1 Å above the center of mass. Diatropic currents rotate clockwise, while the paratropic ones anticlockwise. The values in the color bar are given in a.u. The current vectors are scaled with a factor of 30 \AA a.u.^{-1} , where $1 \text{ a.u.} = 100.63 \text{ nA T}^{-1} \text{ \AA}^2$.