

4P035

## ジカチオンジラジカル系における三次非線形光学物性の 構造依存性に関する理論的研究

<sup>1</sup>奈良高専物質化学工学, <sup>2</sup>阪大院基礎工

○吉田航<sup>1</sup>、米田京平<sup>1</sup>、中野雅由<sup>2</sup>

### Theoretical study on molecular dependence of third-order nonlinear optical propertyes for dicationic diradical systems

○Wataru Yoshida<sup>1</sup> Kyohei Yoneda<sup>1</sup> Masayoshi Nakano<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College

<sup>2</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University

**【Abstract】** The second hyperpolarizabilities ( $\gamma$ ) 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  $\gamma$  of one-dimensional multiradical systems. It is found that the  $\gamma$  value of the dicationic H<sub>4</sub> chain is much larger than  $\gamma$  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への応用が期待されている光学特性であり、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て新規高効率 NLO 物質の探索を理論的に行ってきた。そんな中、近年我々は 2 電子 2 軌道系の VCI 法により、三次 NLO 物性の分子レベルでの起源である第二超分極率( $\gamma$ )と開殻性の評価パラメーターであるジラジカル因子( $y$ )の間に相関関係があること見出し、「中間的な  $y$  値において、閉殻( $y=0$ )や完全開殻( $y=1$ )より良好な  $\gamma$  値を示す」という新たな分子設計指針を提案した[1]。また、この指針に基づいて合成された IDPL 分子において、実験的に非常に良好な三次 NLO 物性を示すことが明らかとなっている[2]。そこで、我々はこの分子設計指針に基づく開殻一重項分子として縮環 $\pi$ 共役分子系や遷移金属錯体などに焦点をあて、*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、これらの分子が大きな  $\gamma$  値を持つことが判明している[3]。

その一方で、以前の我々の研究で、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からなる一次元マルチラジカル系において調査を行い、ラジカル対の増加に伴い、ジラジカル系よりもさらに良好な  $\gamma$  値をもつことを予測した[4]。これに加え、単体でモノラジカル分子であるフェナレニル分子の 4 量体モデルについて検討したところ、荷電状態の変化に伴い、 $\gamma$  値が顕著に増大することが明らかとなった[5]。しかしながら、その  $\gamma$  値の増大メカニズムや荷電状態における  $\gamma$  値の構造依存性について未だ明らかとなっていない。そこで本研究では、最も単純なマルチラジカ

ル系である水素鎖モデルについて種々の荷電状態における物性の構造依存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の詳細なメカニズムとその荷電状態の $\gamma$ 値の構造依存性を明らかにする。

### 【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 $\gamma$ 値を検討した。ジラジカル因子  $y_i$  はPUHF/STO3G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 $\gamma$ 値はFull-CI/STO3G法に基づくSum-Over-State法を用いて算出した。中心核間距離  $r_1$  と端核間距離  $r_2$  をそれぞれ変化させた際の $y$ 値と $\gamma$ 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。

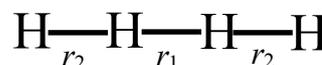


Fig.1  $H_4$  chain model

### 【結果・考察】

中性系、ジカチオン系の $\gamma$ 値の $r_1$ - $r_2$ 依存性をFig.2に示した。テトララジカル系である中性状態では $(r_1, r_2) = (1.4 \text{ \AA}, 1.6 \text{ \AA})$ で $\gamma$ の極大値を示したが、ジカチオン状態になると $(r_1, r_2) = (1.9 \text{ \AA}, 3.5 \text{ \AA})$ に極大値がシフトした。さらに $r_2 = 3.5 \text{ \AA}$ において $r_1$ の増大に対する $\gamma$ 値の単調増大傾向を示した。さらにその値を比較すると、ジカチオン状態の $\gamma$ 値は中性状態と比べ10000倍以上も大きな値を示すことが判明した。なお当日はこの水素鎖モデルについて摂動論に基づく仮想遷移過程ごとの寄与や現実的なモデル系であるフェナレニル4量体ジカチオン系の構造特性についても発表する。

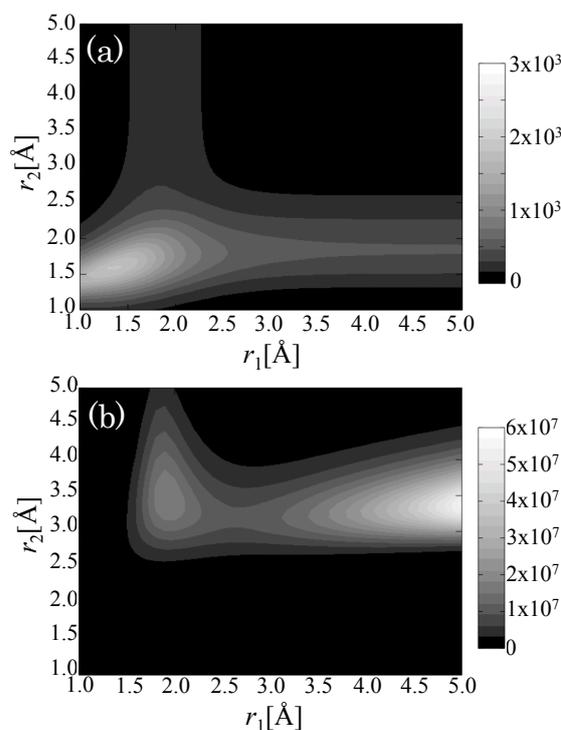


Fig.2 Contours of  $\gamma$  values of (a)neutral and (b)dicationic  $H_4$  chains in the  $r_1$ - $r_2$  plane.

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