

1P127

π ラジカル二量体の非線形光学物性に対する静電場印加効果の理論研究
(阪大院基礎工)

○松井啓史, 松下尚之, 福田幸太郎, 南田有加, 永海貴識, 中野雅由

Theoretical study on the effect of static electric field application
on nonlinear optical properties of π -radical dimer

(Osaka University) ○Hiroshi Matsui, Naoyuki Matsushita, Kotaro Fukuda, Yuka Minamida,
Takanori Nagami, Masayoshi Nakano

非線形光学(NLO)現象は将来のフォトンクスやオプトエレクトロニクスにおける応用が期待されることからこれまで実験・理論両面から精力的に研究されてきた。より高効率に NLO 現象を起こすためには、より大きな NLO 特性をもつ分子の設計が必要となる。従来、NLO 材料の探索は閉殻系に限られていたが、これまでの我々の理論研究により、一重項開殻性(y)と非線形光学(NLO)物性の中に顕著な相関があることが明らかとなり、それに基づき従来の閉殻系を凌駕する一重項開殻 NLO 分子系が提案されている [1]。さらに、非対称開殻系については対称開殻系よりも大きな NLO 物性を示す可能性があることが理論モデルの解析から予測されている [2]。しかしながら、実在分子系を対象とした非対称性の NLO 物性に及ぼす効果の系統的解析はまだ十分に行われていない。そこで本研究では、静電場下にある π ラジカル二量体を対象にして、 y と非対称性の NLO 物性に与える効果の検討を行った。本系においては分子間距離によって y を、印加する静電場の大きさによって非対称性をそれぞれ連続的に変化させることができ、開殻 NLO 系に基づく外場誘起 NLO スイッチのモデルとしても期待できる。

【計算手法】 π ラジカル分子として 1,2,3,5-dithiadiazolyl (DTDA)[3]を採用し、単量体の構造最適化を UMP2/6-311+G*レベルで、 y および NLO 物性値 (第一超分極率 β , 第二超分極率 γ) の算出を LC-UBLYP($\mu = 0.33$)/6-31+G*レベルで行った。二量体の構造としては単量体を分子間距離 d ($3.0 \leq d \leq 4.8\text{\AA}$) だけ離して平行に配置した構造を検討した。静電場 F は DTDA のスタック方向に印加し、その方向の NLO 物性について検討した。

【結果】 y の d 依存性を図 2 に示す。 y は d の増加につれて単調増加し、 $3.0 \leq d \leq 4.8\text{\AA}$ の範囲では中間開殻領域($0 < y < 1$)から完全開殻に近い領域($y \approx 1$)まで変化した。 β の d および F に対する依存性を図 3(a)に示す。 $F = 0$ においては対称性から $\beta = 0$ となるが、 F の増大とともに β は符号と

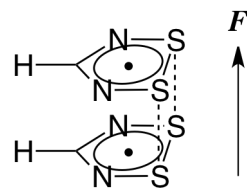


図 1. DTDA 二量体と静電場の印加方向

大きさが顕著に変化した。特に $0.015 \leq F \leq 0.020$ a.u. の領域では β は F に対して極めて急激な変化を示し、その変化の度合は d の増大率につれて大きくなることが明らかとなった。次に γ の d および F に対する依存性を図 3(b) に示す。 F の増大とともに γ は符号と大きさが急激な変化を示し、変化の度合も d 増大につれて大きくなった。また、いずれの d においても極小値(負の γ 値)は極大値(正の γ 値)よりも大きな絶対値をもつことが明らかとなった。 γ 値の大きさについては、 $d = 4.8 \text{ \AA}$ の系において、 $F = 0$

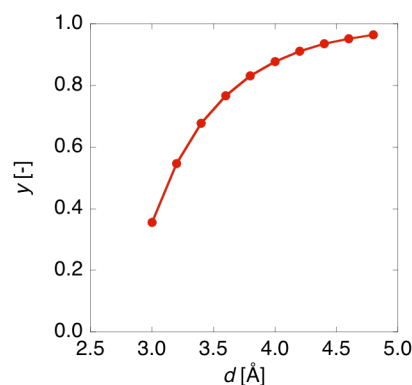


図 2. γ の d 依存性

の場合に比べて極大値で 9×10^4 倍、極小値で 3×10^5 倍を示した。これらの傾向は過去の理論モデルによる予測と良い一致を示しており、分子系における理論モデルの有効性を示すと同時に、静電場印加による NLO 物性の制御の可能性を示している。

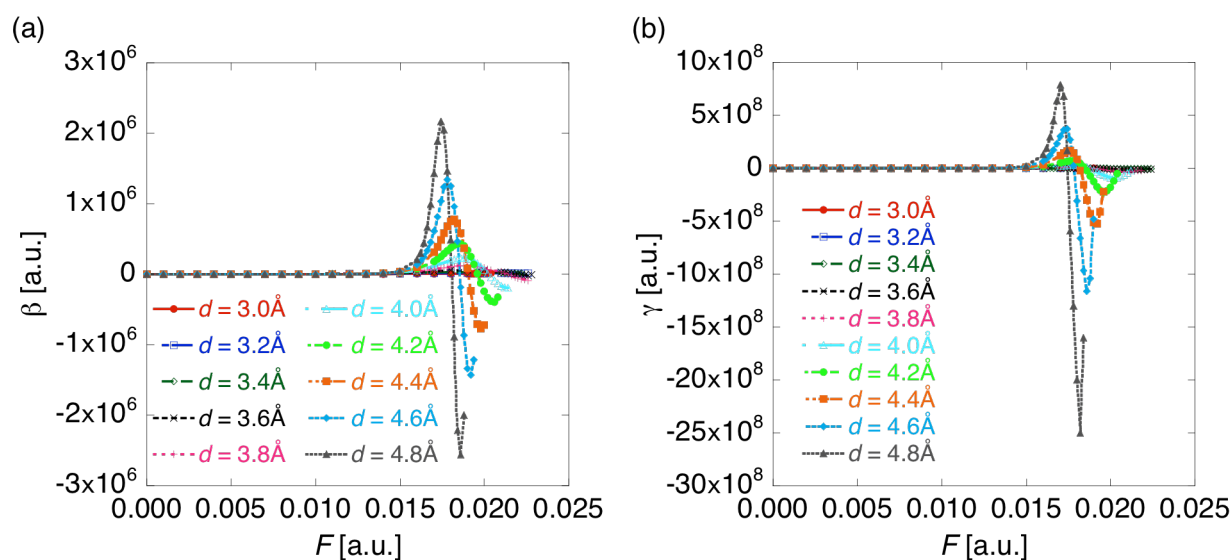


図 3. NLO 物性の d および F 依存性: (a) β , (b) γ .

【参考資料】

- [1] (a) M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001; (b) M. Nakano, B. Champagne, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236; (c) M. Nakano, B. Champagne, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2016**, *6*, 198; (d) M. Nakano, *Chem. Rec.* **2016**, in press. DOI: 10.1002/tcr.201600094.
 [2] M. Nakano, B. Champagne, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 244306.
 [3] A. Cordes *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7232.