

一次元 π 積層開殻分子集合系における電子構造と光応答物性の分子間配置依存性についての理論研究

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・阪大 QIQB³・阪大 CSRN⁴) ○正田 迅己¹・岸 亮平^{2,3}・吉田 航²・清水 陽介²・池内 雅登¹・中野 雅由^{2,3,4}

Theoretical study on intermolecular configurational dependence of electronic structures and optical response properties of one-dimensional π -stacked open-shell molecular aggregates (¹*School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ³*QIQB, Osaka University*, ⁴*CSRN, Osaka University*) Jinki Shoda¹, Ryohei Kishi^{2,3}, Wataru Yoshida², Yosuke Shimizu², Masato Ikeuchi¹, Masayoshi Nakano^{2,3,4}

Owing to the covalent-like intermolecular interactions, several neutral π -conjugated open-shell molecules, such as phenalenyl and cyclic thiazyl radicals, are known to form π -stacking structures in molecular aggregates and/or in solid state. Intermolecular configurations, such as alternation of intermolecular distances and variation of relative angles, are predicted to affect the electronic structure and properties in such π -stacked structures. In this study, we discuss the intermolecular configurational dependence of electronic structures and optical response properties of one-dimensional π -stacked open-shell molecular aggregates by quantum chemical calculations.

Keywords: *Nonlinear Optics; Open-Shell Singlet; Molecular Aggregate; Quantum Chemical Calculation; Intermolecular Interaction*

近年、分子レベルで高い外場応答性を示す開殻分子が、新奇な光機能分子材料の候補として注目を集めている。分子レベルでの高い応答性をデバイスレベルで活かすために、開殻分子からなる分子集合系や分子性結晶などにおける光応答機能の機構や制御指針を明らかにすることが重要となる。以前の研究で松井らは、実在の環状チアジール π ラジカルである 1,2,3,5-dithiadiazolyl (DTDA) の π 積層多量体モデル（モノマー数 $N = 2 - 28$ ）における静的第二超分極率 γ を、密度汎関数（DFT）計算により検討し、 $N \rightarrow \infty$ への外挿により無限 1 次元系における三次非線形光学物性の分子間距離および結合交替依存性を議論した¹⁾。この研究では結合交替依存性の検討の際に、2 量体内距離 (d_{intra}) を 2 量体における静的第二超分極率 (γ) が極大となる距離に固定し、それを基準として 2 量体間距離 (d_{inter}) を種々に変えた場合の集合系の静的 γ に対する依存性が検討された。一方、単量体の種類や軌道相互作用の観点からは、2 量体内の開殻性の変化を与える d_{intra} に対する依存性も重要な要素となる可能性が考えられる。本研究では、最も単純な π ラジカルモデルである平面 sp^2 構造のメチルラジカル (CH_3) を採用し、 π 積層多量体 (Fig. 1) における静的 γ や準位構造の N および $d_{\text{intra}}/d_{\text{inter}}$ 依存性を、量子化学計算を用いて議論する。

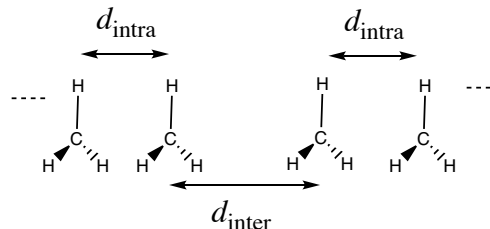


Figure 1. メチルラジカル π 積層多量体モデル

- 1) Matsui, H. et al., *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 6779.