

フェナレニル分子-グラフェンシート複合体における 3 次非線形光学物性に関する理論研究

(奈良高専物質) ○米田 京平

Theoretical study on the electronic states of giant molecules composed of phenelenyl units
(Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College)

○Kyohei Yoneda

The dimer of phenalenyl radical molecules is theoretically predicted to exhibit a singlet ground state with intermediate diradical character and thereby remarkable enhancement of the third-order nonlinear optical properties. In this study, using the spin-unrestricted density functional theory method, we investigate the phenalenyl molecule - graphene sheet complex and the enhancement effect of intermolecular charge transfer via graphene sheet on its third-order nonlinear optical property.

Keywords : Quantum Chemical Calculation; Graphene; Nonlinear Optics, Radical

これまで我々は、新規の非線形光学 (NLO) 物質として開殻分子系に着目し、その構造-特性相関の解明を進めてきた。特に開殻一重項分子系に関しては、それらの系が分子内でのラジカルの電荷移動により、従来の閉殻分子系に比べ NLO 物性を大きく増大させることを見出した[1]。また、近年は単分子だけでなく、開殻分子がその多量体において分子間でラジカル電荷移動を生じ、それにともないさらなる NLO 物性の増大を示すことを理論的に予測した[2]。特に、代表的な開殻分子種であり単体ではモノラジカル系のフェナレニル分子 [Fig. 1(a)] において、2 量体において分子間ラジカル電荷移動による NLO 物性の増大可能性が予測されている。本研究では、フェナレニル 2 分子をグラフェンシート [Fig. 1(b)] 上に配置した PLY₂-GS 複合体 [Fig. 1(c)] を対象とし、その 3 次 NLO 物性について量子化学計算を用いて調査する。

スピン非制限密度汎関数法により 3 次 NLO 物性の微視的起源である第二超分極率 γ_{xxxx} を算出し、PLY₂-GS 複合体の γ_{xxxx} 値からグラフェンシート単体の値を除いた値である $\Delta\gamma$ [$= \gamma_{xxxx}(\text{PLY}_2\text{-GS}) - \gamma_{xxxx}(\text{GS})$] と、Fig. 1(c) に示すスライド距離 r との関係を示す。この結果から、PLY₂-GS 複合体における 3 次 NLO 物性の増大および、顕著なフェナレニル分子の配置依存性が判明した。

[1] M. Nakano et al., J. Phys. Chem. A 109, 885 (2005); Phys. Rev. Lett. 99, 033001 (2007); J. Chem. Phys. 133, 154302 (2010). [2] K. Yoneda, M. Nakano et al., Chem.-Eur. J. 20, 11129 (2014).

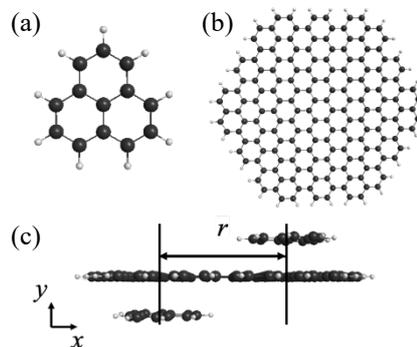


Fig. 1 フェナレニル分子(a)、グラフェンシート(b)および PLY₂-GS 複合体(c)

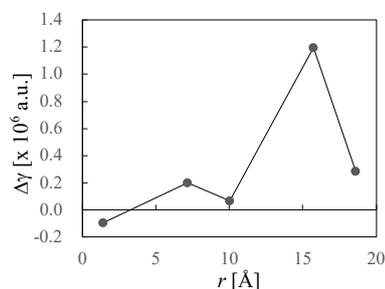


Fig. 2 $\Delta\gamma$ の r 依存性