

フェナレニル分子 - グラフェンシート複合系におけるマルチラジカル電子構造に関する理論研究

(奈良高専物質) ○米田 京平

Theoretical study on the multiradical electronic states for phenalenyl molecule-graphene sheet complexes (Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College) ○Kyohei Yoneda

Phenalenyl molecule is a monoradical system, of which SOMO is delocalized over the whole molecule. The phenalenyl molecule oligomers are found to exhibit a singlet multiradical states and several unique electronic properties, e. g. remarkable enhancement of the third-order nonlinear optical properties. In this study, using the spin-unrestricted density functional theory method, we investigate the multiradical electronic states of phenalenyl molecule - graphene sheet complexes.

Keywords : Quantum Chemical Calculation; Graphene; Phenalenyl radical;

近年、共役電子系を持つ新規カーボン材料の構成要素としてフェナレニルラジカル (PLY) [Fig. 1(a)]が注目されている。PLY は熱力学的に安定なモノラジカル分子であり、安定なラジカル軌道と優れた電子の授受能のゆえに、材料化学からデバイス物理学に至る様々な分野で導電性物質の構成成分として研究されている。この PLY 分子を構成単位とし、特に複数個を連結した種々の分子は基底状態において一重項マルチラジカル状態を示すことが実験、理論両面から明らかとなっており、その電子構造に由来し高効率な非線形光学物性をはじめとした特異な物性を有することが報告されている[1]。本研究では、PLY2 分子を Fig. 1(b)に示すグラフェンシート (GS) 上に配置した PLY₂-GS 複合系 [Fig. 1(c)]を対象とし、PLY2 分子上のラジカルが形成する電子構造とその配置依存性について、スピン非制限密度汎関数法を用いて調査する。その結果、両ラジカル間の相互作用が配置によって大きく変化することが判明した。Fig. 2 に系全体における S-T ギャップ $\Delta E_{S-T} [= E_T(\text{triplet}) - E_S(\text{singlet})]$ と、Fig. 1(c)に示すスライド距離 r との関係を示す。当日はラジカル間の有効結合次数および 3 次非線形光学物性についても報告する。

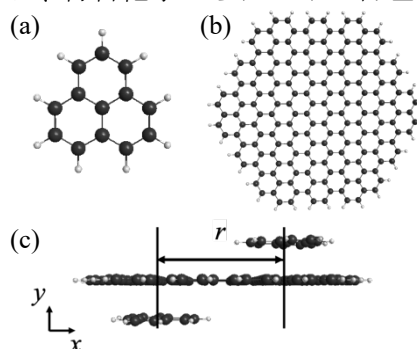


Fig. 1 フェナレニル分子(a)、グラフェンシート(b)および PLY₂-GS 複合体(c)

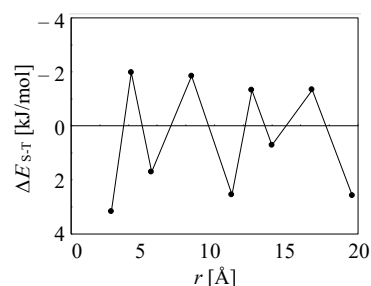


Fig. 2 ΔE_{S-T} の r 依存性

[1] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005); Y. Morita et al., *Nat. Mater.* **7**, 48 (2008); V. Morita et al., *Nat. Chem.* **3** 197 (2011); K. Uchida, T. Kubo, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **74**, 1069 (2016).