

π 積層開殻分子集合系の電子構造と光応答物性の分子配置依存性につ

いての理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大 QIQB²・阪大 RCSEC³・阪大 CSRN⁴・阪大 ICS-OTRI⁵) ○正田 迅己¹、岸亮平^{1,2,3}、横山麻紗子¹、吉田航¹、池内雅登¹、北河康隆^{1,2,3,4}、中野雅由^{1,2,3,4,5}
 Theoretical study on molecular configuration dependence of electronic structures and optical response properties of π -stack open-shell molecular aggregates

(¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²QIQB, Osaka University, ³RCSEC, Osaka University, ⁴CSRN, Osaka University, ⁵ICS-OTRI, Osaka University) Jinki Shoda¹, Ryohei Kishi^{1,2,3}, Masako Yokoyama¹, Wataru Yoshida¹, Masato Ikeuchi¹, Yasutaka Kitagawa^{1,2,3,4}, Masayoshi Nakano^{1,2,3,4,5}

There have been several experimental studies for creation of highly condensed conjugation systems which can exhibit unique electronic, optical and magnetic properties and related functions. One-dimensional (1D) π -stack aggregates of open-shell molecules are expected to be candidates for such systems. Open-shell characters and optical response properties of such systems are expected to be tuned by the molecular packing. In this study, by employing simple models, we examine the molecular configuration dependence of open-shell electronic structures and optical response properties of 1D π -stack aggregates of open-shell molecules.

Keywords: *Nonlinear Optics; Open-shell Singlet; Molecular Aggregate; Quantum chemical calculation; Intermolecular Interaction*

近年、 π 電子共役分子の高密度積層系の実現と、それらの系において発現する特異な電子物性に注目が集まっている。フェナレニルや環状チアジルのようなモノラジカル分子からなる開殻分子一次元 π 積層系は、分子集積により大きく電子構造や物性が変化する系として検討がなされてきた。一方中野らは、開殻性の指標であるジラジカル因子 y が中程度の系における三次非線形光学物性（第二超分極率 γ ）の著しい増大を理論的に予測した¹⁾。この y - γ 相関の単分子レベルでの妥当性は、多くの実在開殻一重項分子系の溶液中での測定により検討されてきた。一方、開殻分子一次元 π 積層系についても、理論研究に基づき γ の増大と開殻性との相関関係が示唆されているが^{2,3)}、多量体や無限一次元系における y や γ の

分子配置依存性については十分検討されていない。本研究では、最も単純な π ラジカルのモデルとして平面 sp^2 のメチル (CH_3) ラジカル

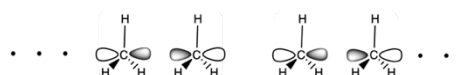


Figure 1. 1D π -stack CH_3 radical model.

を採用した一次元 π 積層 N 量体モデル (Fig. 1) を構築し、様々な積層距離において高精度量子化学に基づき検討する。モノマー数 N に対する $y(N)$ と $\gamma(N)$ の計算結果の外挿により $N \rightarrow \infty$ での結果を推算し、その相関関係や機構について議論する。

[1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 3236. [2] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 432, 473. [3] H. Matsui, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 6779.