

カルバゾールオリゴマーの電子酸化状態における開殻性と三次非線形光学物性の構造依存性に関する理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大 QIQB²・阪大 RCSEC³・阪大 CSRN⁴・阪大 ICS-OTRI⁵) ○白井尚樹¹・吉田 航¹・岸 亮平^{1,2,3}・北河 康隆^{1,2,3,4}・中野 雅由^{1,2,3,4,5}

Theoretical study on the structural dependence of open-shell characters and third-order nonlinear optical properties of carbazole oligomers in the electron oxidation states (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Center for Quantum Information and Quantum Biology, Osaka University, ³Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka University ⁴Center for Spintronics Research Network, Osaka University, ⁵Innovative Catalysis Science Division, Institute for Open and Transdisciplinary Research Initiatives, Osaka University) ○Naoki Shirai¹, Wataru Yoshida¹, Ryohei Kishi^{1,2,3}, Yasutaka Kitagawa^{1,2,3,4}, Masayoshi Nakano^{1,2,3,4,5}

Carbazole derivatives, typical nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds, have attracted attentions as candidate for novel carrier transport and optical functional materials. Syntheses of carbazole oligomers with several different structures have been reported, and their physico-chemical properties are expected to be tuned by changing the structures of oligomers. In this study, we investigate the structural dependence of open-shell characters and third-order nonlinear optical properties of carbazole oligomers and discuss efficient molecular design guidelines, based on the quantum chemical calculations on carbazole dimers in the two-electron oxidation state with different structures.

Keywords : Third-order Nonlinear Optical Properties; Open-shell Character; Carbazole Oligomer; Dihedral Angle; Electron Oxidation

窒素含有多環芳香族化合物の一種であるカルバゾール誘導体はキャリア輸送材料や光機能材料として注目される。これまでに様々な構造を持つカルバゾールオリゴマーの合成が報告されており、構造制御による物性制御が期待される。近年、カルバゾール連結二量体の二電子状態における開殻性の電子構造に関する研究が報告された¹。本研究では、カルバゾール連結二量体の二電子酸化状態に対する量子化学計算をもとに、開殻性と三次非線形光学特性の構造依存性を検討した。

Fig. 1 に示したリンカーC-C 結合位置の異なる連結二量体 **A-D** では、可能な共鳴構造に基づく解析から、二電子酸化状態において異なる開殻性を有すると予想される。また、共鳴構造におけるリンカーC-C

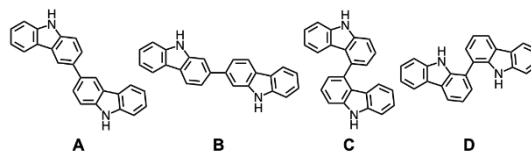


Figure 1. Carbazole dimer models **A-D**.

結合の二重結合性とその周囲の立体障害が、これらの分子の局所安定構造の平面性に影響を与える¹。そこで、**A-D** の中性および二電子酸化状態について、局所安定構造やジラジカル因子 (y ; 一重項状態の開殻性の指標) について検討する。また、 y との強い相関関係が知られている第二超分極率 (γ ; 分子レベルの三次非線形光学物性) についても量子化学計算をもとに検討し、これらの構造依存性を議論する。

1) Kasemthaveechok, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 20409–20418.