

一次元シリコン鎖の三次非線形光学物性に対する

ジラジカル性および σ/π 共役の効果

○松井 啓史, 伊藤 聡一, 永海 貴識,

藤吉 純也, 岸 亮平, 中野 雅由

阪大院基礎工

mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

シリコン(Si)原子間の結合は、炭素(C)原子間の結合と異なる性質を持つことから、理論・実験の両面から盛んに研究が行われてきた。例えば、Si 間の単結合が互いに共役する σ 共役や、Si 間の単結合が C の π 電子系と共役する σ - π 共役などはよく知られている[1]。Si 間単結合のこれらの性質はサーモクロミズム等の物性を発現させる要因となっている。また Si 間の二重結合については、ジシレンがトランスベント構造を取ることや結合次数が 2 未満であること、ジラジカル性を発現することが知られている[2]。近年の合成技術の進展により、Si 間二重結合を含む π 電子系が合成されるようになってきたが[3]、Si 間二重結合に起因する物性については未解明の部分が多く残されている。

一方、共役の程度やジラジカル性は、光学物性、特に非線形光学 (NLO) 物性と強い相関を持つことが知られている。これまでの我々の研究によって、同サイズの系においては、中間的なジラジカル因子 y ($0 < y < 1$) を持つ系が、閉殻系 ($y = 0$) や完全開殻系 ($y = 1$) に比べて、大きな三次 NLO 物性 (第二超分極率(γ)) を示すという " y - γ " 相関が明らかとなっている[4]。以上のことから Si 二重結合を含む π 電子系が非線形光学材料として興味深い研究対象であるといえる。そこで本研究では、ポリアセチレンのシリコン類縁系であるポリ(ジシレン-1,2-ジイル) (Si_π) を対象として開殻性と σ および π 共役が γ に与える効果を、類縁系であるポリエチレン (C_σ)・ポリアセチレン (C_π)・ポリシラン (Si_σ) との比較によって検討した。

スピン非制限密度汎関数法を用いた量子化学計算の結果から、 Si_σ の σ 共役が γ の増大に及ぼす影響は C_π の π 共役ほど大きくないこと、ならびに、3-5 の二重結合を持つ Si_π が大きな γ を持つ典型的な分子として知られる C_π に比べて 20 倍以上の γ の増大を示すことが明らかとなった。更なる解析の結果、 Si_π の γ の増大は開殻性が要因であり、電子の γ への寄与については、 π 共役が正の大きな寄与をするのに対して、 σ 共役は負のわずかな寄与しかしないことが判明した。

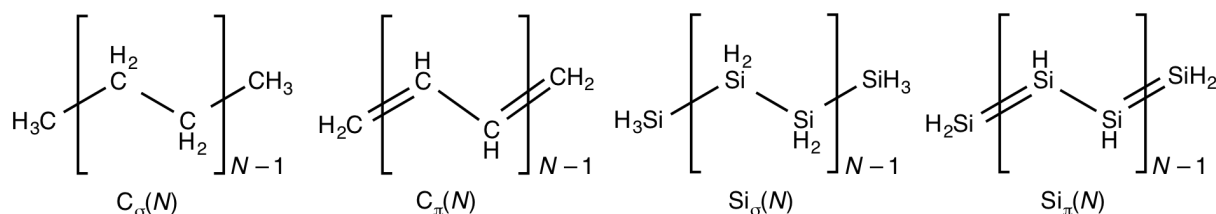


図 1 検討した一次元系の構造

[1] R. Miller *et al.*, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359. [2] (a) S. Nagase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, 87, 167; (b) H. Teramae, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4140. [3] (a) M. Weidenbruch *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2503; (b) L. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15026. [4] (a) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 885; (b) M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 033001; (c) M. Nakano *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 142; (d) M. Nakano *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2013**, 38, 244306; (e) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1094. (f) M. Nakano *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 3236. (g) M. Nakano *et al.*, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2016**, 6, 198.