

1P091 ドナー・アクセプター置換ジフェナレニルラジカル分子の二次および三次非線形光学特性の理論的研究

(阪大院基礎工¹・阪大院理²・産総研光技術³・FUNDP⁴) ○中野雅由¹, 太田克¹, 徳島一八¹, 岸亮平¹, 高橋英明¹, 久保孝史², 鎌田賢司³, 太田浩二³, Benoît Champagne⁴, Edith Botek⁴

【序】我々は、理論および量子化学計算に基づき、従来の閉殻物質系に比べて特性の著しい増大を引き起こす新規の三次非線形光学物質として中間のジラジカル性をもつ開殻一重項分子系を提案している[1]。これらの実在モデル系として、すでにイミダゾール環をもつ π 電子共役系[2]や久保らにより合成された2つのフェナレニル環を含むジフェナレニル化合物[1]を提案し、それらの高精度計算の結果から、第二超分極率 γ のジラジカル依存性や顕著なスピン状態依存性を予測してきた。このうち、多環ジフェナレニル化合物である IDPL や NDPL[3]に関しては、最近、鎌田らにより三次非線形光学特性の一つである二光子吸収係数の測定が行われ、NDPL は 1055 nm で 8000GM という純粋炭化水素では最大級の値が得られた[4]。本研究では、 π 電子共役リンカー（アセチレン）を含むジフェナレニル化合物である BPLE 1 (Fig. 1) やそのドナー・アクセプター置換体 DA-BPLE 3 (Fig. 1) について第二、第三超分極率 (β , γ) の量子化学計算を行い、非対称開殻分子系の超分極率の特性の解明を目指す。

【モデル系と計算】 Fig. 1 に、開殻系として、無置換ジフェナレニルラジカル化合物 BPLE 1、ドナー (-OH) -アクセプター (-CN) 置換 BPLE (DA-BPLE) 3、対照系として閉殻系と見なせるピレン化合物 BPRY 2、DA-BPRY 4 を示す。

これらの系のジラジカル因子 y (Fig. 2) は、UHF 計算から求められた自然軌道 (UHF natural orbital; UNO) の占有数 (n_{HOMO} , n_{LUMO}) を用いて計算される[5]。 y は 0 と 1 の間の値をとり、 $y = 0$, 1 はそれぞれ完全閉殻状態、完全開殻状態をあらわす。静的な超分極率 [長軸 (x) 方向の β , γ 成分] は、電場を加えた状態のエネルギーを数値微分することに基づく有限場法を用いて行う[1]。構造最適化には UB3LYP/6-31G**法、有限場計算には、

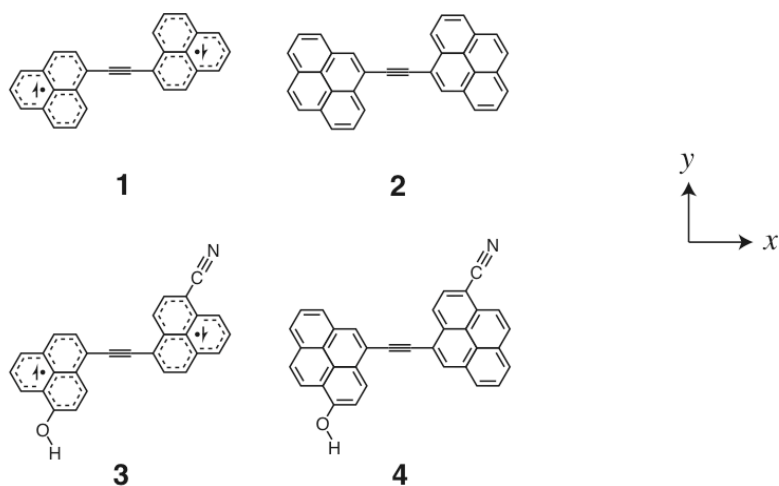


Fig. 1. 開殻系 (BPLE 1, DA-BPLE 3) と閉殻系 (BPRY 2, DA-BPRY 4)。

UBHandHLYP/6-31G**法を用いる。これらの方法は、様々な開殻分子系の高精度計算 (UCCSD(T)) により求められた超極率をよく再現することが確かめられている。各分子系の y および β 、 γ の計算値を Fig. 2 に示す。 β は、対称中心をもつ系では 0 であるが、ドナー-アクセプター置換した非対称系では有限値をとることがわかる。DA-BPLE は BPLE と同様に中間のジラジカル性を示し、その β と γ は、ほぼ同程度の π 共役長をもち閉殻とみなせる (小さい y 値を示す) DA-BPRY のそれらと比較してそれぞれ 14 倍、6.8 倍増大することが判明した。また、無置換開殻系の BPLE の γ は、閉殻とみなせる BPRY のそれに比べて 4.4 倍の増大を示し、ドナー-アクセプター置換開殻系 DA-BPLE の γ は、無置換開殻系 BPLE のそれに比べて 1.7 倍の増大を示した。これらの結果から、「中間ジラジカル性をもつ開殻-重項分子の γ は増大する」という我々の設計指針は、非対称開殻-重項分子の場合にも適用でき、ドナー・アクセプター置換基導入により三次非線形性を表す γ をさらに増大させるだけでなく、二次非線形性を表す β の増大にも適用できることが期待される。詳細は、当日報告する。

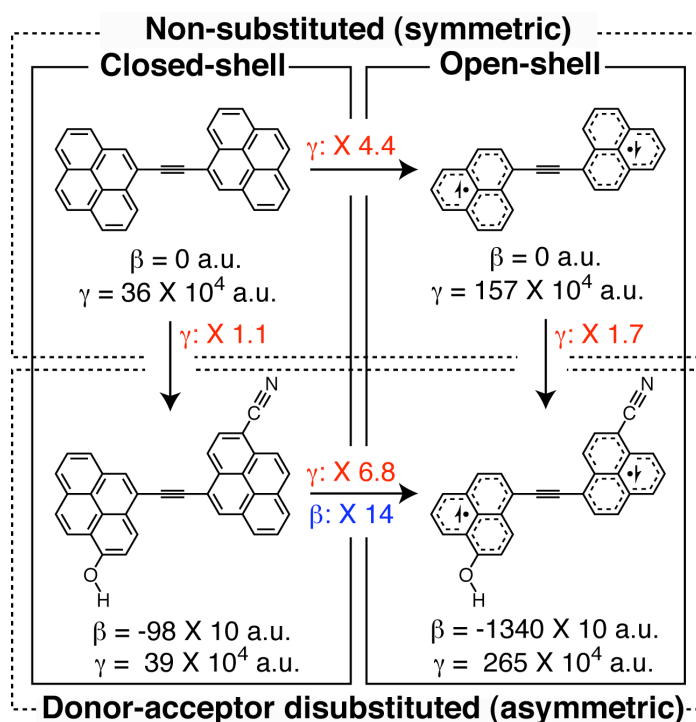


Fig. 2 対称-非対称、閉殻-開殻分類による各分子系の β と γ 。

ジラジカル因子 y

BPLE (1)	0.653
BPRY (2)	0.192
DA-BPLE (3)	0.626
DA-BPRY (4)	0.199

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5, 885 (2005); *Chem. Phys. Lett.* **418**, 142 (2006); *J. Chem. Phys.* **125**, 074113 (2006); *Chem. Phys. Lett.* **432** 473 (2006); *Chem. Phys. Lett.* **443**, 95 (2007); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); S. Ohta et al. *J. Phys. Chem. A* **111**, 3633 (2007).
- [2] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **110**, 4238 (2006).
- [3] T. Kubo et al. *Org. Lett.*, **9**, 81 (2007);
- [4] K. Kamada et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3544 (2007).
- [5] K. Yamaguchi, *Self-Consistent Field: Theory and Applications*, edited by R. Carbo, and M. Klobukowski (Elsevier, Amsterdam, 1990) p. 727.