

## 電荷欠損を有する一次元開殻分子系の 三次非線形光学効果に関する理論的研究

(阪大院基礎工) ○竹部晶仁, 名手将人, 久保孝史, 鎌田賢司, 太田浩二, 岸亮平, 高橋英明, 中野雅由

**【緒言】** 以前より我々は、摂動論と非経験的分子軌道 (ab initio MO) 法、密度汎関数理論 (DFT) に基づく計算結果から、新たな非線形光学 (NLO) 系として開殻分子系を提案してきた [1-3]。開殻分子系は、その開殻の程度をジラジカル因子 ( $\gamma$ ) によって表わすことができる。これまでの研究から我々は、中間のジラジカル性をもつ一重項ジラジカル系が大きな第二超分極率 ( $\gamma$ ) を示すことを予測している。一方、閉殻系では、電荷欠損の導入は、 $\gamma$  の大きさや符号に著しい影響を与えることが判明している[4]。そこで本研究では電荷欠損を有する開殻分子系のモデルとして、H 原子からなる一重項ジラジカル系 ( $H_3^+$ )、一重項テトラジカル系 ( $H_5^+$ ) について、原子間距離を変化させた際の  $\gamma$  の (平均) ジラジカル因子依存性について検討した。これらの系は一価の電荷欠損を有する、 $\pi$  共役を持つ直鎖型の一重項開殻系、もしくは開殻分子からなる分子集合体と見なすことが可能であり、本研究では電荷欠損の存在が直鎖型の構造を持つ一重項マルチラジカル系の  $\gamma$  に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

**【計算条件】** 図 1 に検討した系を示す。a は電荷欠損を有するジラジカル系である  $H_3^+$  であり、直鎖構造を持つテトラジカル系  $H_5^+$  については、原子間距離が全て等しい場合 (図 3)、原子間距離が交互に異なる場合 (分子系の場合は結合交替のある系のモデル) (図 4)、を検討した。原子間距離 ( $r_0$ : 図 1) は  $1.0 \text{ \AA} \sim 4.0 \text{ \AA}$  の範囲で変化させた。また結合交替系 (c) については、その程度の異なるの場合 ( $r_1/r_0 = 1.2 - 2.0$ ) について検討した。 $\gamma$  については、UHF natural orbital (UNO) の対応する HOMO- $i$  と LUMO+ $i$  の組によるジラジカル因子  $y_i$  の相加平均値  $y_{av}$  を  $H_{2n+1}^+$  系に対して次の式で定義する。

$$y_{av} = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} y_i}{n} \quad (1)$$

$y_{av} = 0$  となる場合は閉殻系の結合状態が直鎖に含まれる場合に対応し、 $y_{av} = 1$  は完全なテトラジカル状態に対応している。長軸方向の  $\gamma$  値の計算には full-CI 法および各種電子相関手法、密度汎関数法に基づく有限場法 (finite-field) 法による計算を 6-31++G\*\* を用いて行った。また Full-CI 法に基づいた SOS (summation over electronic states) 法による状態モデル解析を行った[4]。基底関数には STO-3G を用いた。摂動論に基づく対称系の  $\gamma$  は、正の寄与を示す type III-2 と、負の寄与を示す type II の項からなる：

$$\gamma = \gamma^{\text{II}} + \gamma^{\text{III-2}} \approx -4 \frac{(\mu_{g,cl})^4}{(E_{cl,g})^3} + 4 \frac{(\mu_{g,cl})^2 (\mu_{cl,e2})^2}{(E_{cl,g})^2 E_{e2,g}} \quad (2)$$

ここで、 $\mu_{ij}$ 、 $E_{ij}$  ( $\equiv E_i - E_j$ ) はそれぞれ準位  $i, j$  間の遷移モーメント、励起エネルギーを表している。本研究では基底状態 (g)、第一励起状態 (e1)、第二励起状態 (e2) について検討し、三次 NLO 効果の平均ジラジカル因子依存性の原因を議論した。計算プログラムには GAMESS および Gaussian03 を用いた。

**【結果・考察】** 図 2 に Full-CI 法に基づく計算の結果を示す。ジラジカル系 a は  $y_{av}$  の増加に伴い、 $\gamma$  値の負への大きな変化を示した。原子間距離の等しいテトラジカル系 b の  $\gamma$  値は、a よりも小さな  $y_{av}$  から大きな負の増大を示した。また結合交替系 c については、その差異が大きくなるにつれてより

小さな  $y_{av}$  で  $\gamma$  値の変化を示した。これらの系は電荷欠損を持たない系の  $\gamma$  値と比較して、絶対値の大きな増大を示した [結合交替を持たない  $H_4$  系:  $\gamma_{max} = 1.47 \times 10^4$  a.u. at  $y_{av} = 0.30$ ,  $H_5^+$  系 (b):  $\gamma = -1.36 \times 10^6$  a.u. at  $y_{av} = 0.30$ ]。また状態モデル解析を行った結果を図 3, 4 に示す。 $\gamma$  値の負の変化は  $y_{av}$  の増大に伴う  $E_{e1,g}$  の減少に特に起因することが明らかとなった。また結合交替が存在する場合は、より小さな  $y_{av}$  において  $E_{e1,g}$  が減少するため、 $\gamma$  値の負の増大をより強く示したと考えられる。以上の結果から、一重項マルチラジカル直鎖への電荷欠損の導入は、閉殻系の場合とよく似た  $\gamma$  値の符号と絶対値の変化をもたらすと推測され、また、この変化は、平均ジラジカル因子が増大するとともに著しく増大することが期待される。詳細は当日報告する。

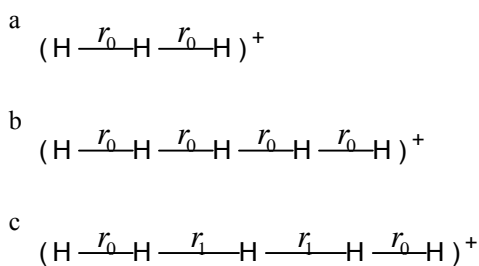


図 1  $H_3^+$ (a) と  $H_5^+$ (b, c) 直鎖系

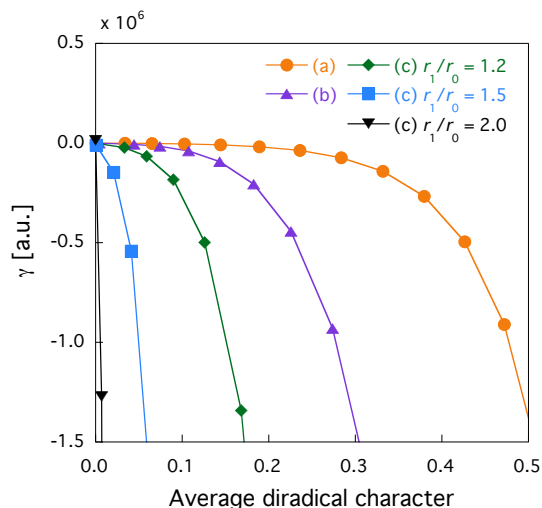


図 2  $\gamma$  値の  $y_{av}$  依存性

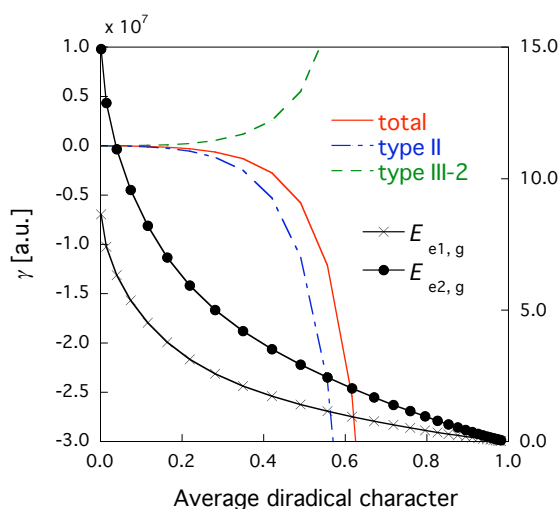


図 3 系 b の type 寄与と励起エネルギー

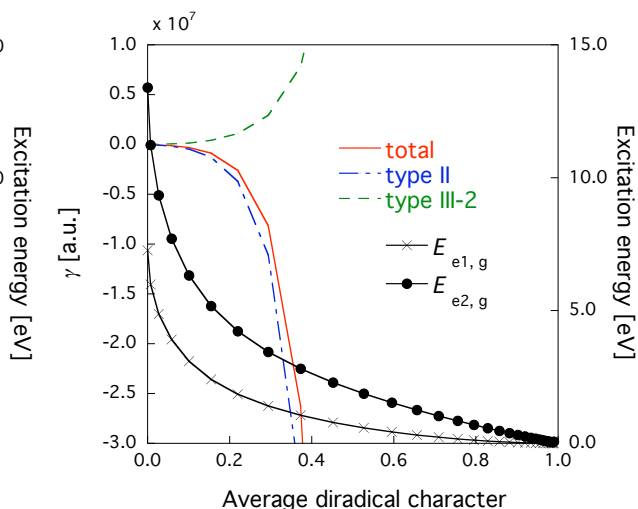


図 4 系 c ( $r_1/r_0 = 1.2$ ) の type 寄与と励起エネルギー

### 【参考文献】

- [1] M. Nakano, R. Kishi, T. Nitta, T. Kubo, K. Nakasuji et al., J. Phys. Chem. A, **109**, 885 (2005).
- [2] M. Nakano, R. Kishi, S. Ohta, A. Takebe, H. Takahashi et al., J. Chem. Phys. **125**, 074113 (2006).
- [3] M. Nakano, A. Takebe, R. Kishi, S. Ohta, M. Nate, T. Kubo et al., Chem. Phys. Lett. **432**, 473 (2006).
- [4] M. Nakano, I. Shigemoto, S. Yamada, K. Yamaguchi, J. Chem. Phys. **103**, 4175 (1995).