

1P126 ジフェナレニルラジカル分子集合体のスピン分極および三次非線形光学特性の理論研究

(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, 福井仁之¹, 南拓也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、これまでの研究において、理論および量子化学計算に基づき、中間ジラジカル性をもつ一重項開殻分子系が閉殻分子系や完全開殻分子系より大きな第二超分極率 γ を与えるという新規の三次非線形光学物質の構造-特性相関[1]を明らかにした。この結果は、解離水素分子モデル、ねじれエチレンモデル、*p*-キノジメタンモデルの高精度量子化学計算により実証され、一方、実在モデル系として、イミダゾール環をもつ π 電子共役系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、ゼスレン分子系、遷移金属含有系等を提案し、分子軌道法や密度汎関数法の計算結果から、 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いる[1]。このうち、多環ジフェナレニル化合物である IDPL や NDPL に関しては、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 8000 GM という純粋炭化水素では世界最大級の値が得られ、我々の理論の妥当性が確かめられた[2]。実際の非線形光学材料の設計の観点からは、これらの開殻分子からなる集団系の特性の解析が必要である。すでに、異なるジラジカル因子をもつ H₂ 分子からなる 1 次元開殻分子集合体モデルにおいて、平均ジラジカル因子や結合交替依存性を高精度計算により明らかにしている[1]。その結果、集合では、平均ジラジカル因子がより小さい領域ではるかに大きな γ の増大が見られるが、ジラジカル性および結合交替が増大するとユニットあたりの γ の鎖長依存性は減少することが判明した。本研究では、このようなモデル次元系の実在系として、ジフェナレニルジラジカル分子 IDPL からなる slipped stack 型一次元分子集合体を考察する。これらジラジカル分子からなる結晶では、その分子間距離が閉殻系に比べて著しく小さいことや導電性が非常に大きいことなど、通常の開殻分子間の相互作用とこれら一重項開殻分子間のそれとは顕著に異なることが明らかになっている[3]。本研究では、IDPL (Fig. 1) のダイマーおよびトリマーモデルを用い、その平均ジラジカル因子や第二超分極率 γ に関して、分子間相互作用が与える効果を軌道相互作用、スピン密度分布、超分極率密度分布を用いて解析する。

【モデル分子と計算法】

Fig. 1 に検討した IDPL モノマーおよびダイマーモデルを示す。トリマーモデルは同じ分子間距離でもう一つ slipped stack を加えたものである。モノマー分子は UB3LYP/6-31G*で構造最適化を行った。IDPL クラスタにはこれらのモノマーの構造をそのまま用い、また分子間距離は実在の結晶での測定値 3.17Å を用いた。この値は通常 van der Waals 距離に比べると極めて小さく、分子間に共有結合に近い強い相互作用が存在することを示唆する。これらの系のジラジカル因子 y_i は、UHF 計算から求められた自然軌道 (UHF natural orbital; UNO) の占有数 ($n_{\text{HOMO}-i}$, $n_{\text{LUMO}+i}$) を用いて計算される[4]。 y_i は 0 と 1 の間の値をとり、 $y_i = 0$, 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 γ (長軸方向) は、

UBHandHLYP/6-31G*法を用いた有限場 (Finite-Field 法) により算出した。計算の結果、ダイマーの平均ジラジカル因子は 0.703 と中間ジラジカル領域に属することが判明し、モノマーあたりの第二超分極率 γ は、4539 a.u. とモノマーの値 2284 a.u. の2倍近い値であることが予測された[3]。この増大の原因を明らかにするために、ダイマーとモノマーの結果から求めた差密度 γ 密度分布 (Fig. 2) を調べたところ、分子間相互作用による一方からもう一方のモノマーへの電場誘起電荷移動に起因していることが判明した。このような強い分子間相互作用は、互いに上下で重なり合ったフェナレニル環上の不対スピン間の共有結合的相互作用に基づくものと推測できる。これは、重なり合ったフェナレニル環上のスピン密度がモノマーの場合に比べて低下していることから支持される。また、ダイマーの両端フェナレニル環上のスピン密度がモノマーの場合に比べて増大しており、実在の大きな一次元集合体の場合には、両端のフェナレニル環に大きなスピン分布が生じることが期待される。他の解析結果やトリマーの結果については当日報告する。

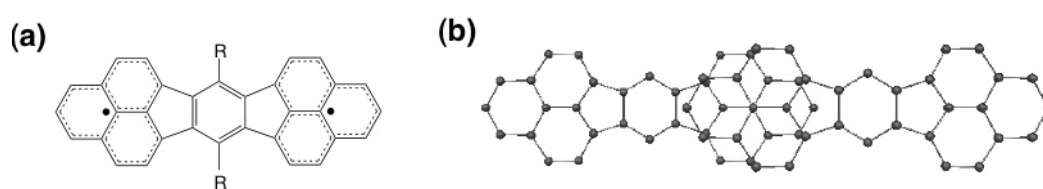


Fig. 1 Structures of IDPL monomer (a) and dimer (b)

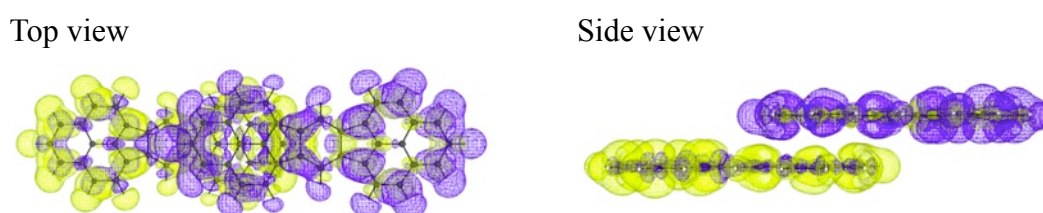


Fig. 2 γ density difference of IDPL dimer. Yellow and blue regions represent positive and negative density differences, respectively.

【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); *J. Phys. Chem. A* **110**, 4238 (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); *Chem. Phys. Lett.* **451**, 111 (2008); *J. Phys. Chem. A* (2008) in press.
- [2] K. Kamada et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3544 (2007).
- [3] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **454**, 97 (2008).
- [4] K. Yamaguchi, *Self-Consistent Field: Theory and Applications*, edited by R. Carbo, and M. Klobukowski (Elsevier, Amsterdam, 1990) p. 727.