

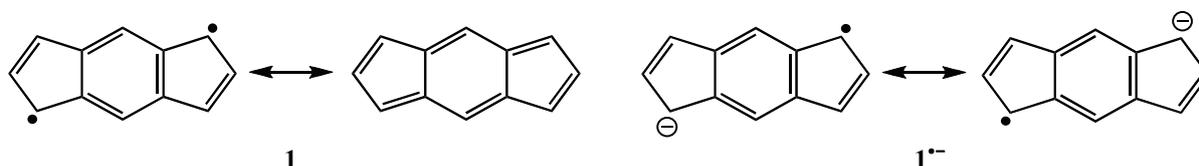
3P106

一重項ジラジカル分子系の第二超分極率の荷電状態依存性に関する理論的研究

(阪大院基礎工) ○福井仁之, 米田京平, 南拓也, 岸亮平, 高橋英明, 中野雅由

E-mail: hfukui@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】我々は理論および高精度量子化学計算に基づき、新規な非線形光学物質として開殻分子系を提案している。特に、我々は一重項ジラジカル分子系に注目し、「中間のジラジカル性を有する一重項開殻分子系の第二超分極率(γ)は、閉殻分子系や完全開殻系と比較し著しく増大する)ことを見出し (一重項ジラジカル分子系の第二超分極率の構造-特性相関)、その増大機構の解明および開殻非線形光学材料の物質設計を行ってきた[1,2]。一方、これまでに分子系の荷電状態の変化と γ の関係に関する研究はいくつか報告されているが、一重項ジラジカル分子系における γ の荷電状態依存性は未だ明らかにされていない。我々は一重項ジラジカル分子系に電荷を導入した際の γ の変化を系のジラジカル因子と関連づけて明らかにし、ジラジカル因子と荷電状態を制御因子とした新規な γ の構造-特性相関を提案することを目指している。以前我々は、*s*-indacene を閉殻分子と仮定し、負電荷導入による γ への効果を検討したが[3]、最近 *s*-indacene が一重項ジラジカル性を有することを見出した。そこで、本研究では一重項ジラジカル *s*-indacene(**1**)とそのラジカルアニオン (**1^{•-}**)を用いて開殻分子系の観点からこれらの γ を再検討する。これらの結果から、負の電荷が一重項ジラジカル分子系の γ に与える効果について議論する。



【方法】**1**、**1^{•-}**の構造最適化はそれぞれ C_{2h} 、 D_{2h} の対称性を持つように制限を課し RB3LYP/6-31G*、UB3LYP/6-31G*レベルで行った。また、**1** のジラジカル因子(γ)は UHF/6-31G*レベルで得た自然軌道の HOMO 及び LUMO の占有数から算出した[4,5]。ここで、 γ は 0 から 1 の値をとり、 $\gamma=0, 1$ はそれぞれ閉殻系、完全ジラジカル系に対応する。我々は静的 γ の長軸方向成分を、有限場 (Finite-field) 法に基づき、UCCSD(T)/6-31+G レベルで求めた外場存在下でのエネルギーから算出した。また、この種のラジカルアニオンの γ 値算出に対する DFT 法の適用性を検討するため、いくつかの functional を用いて γ 値を算出し UCCSD(T)による結果と比較した。

【結果】まず初めに、**1** のジラジカル性について議論する。図 1 に、二つの不対電子の軌道(Magnetic orbitals)を示した。 α スピン、 β スピンを持った不対電子はそれぞれ、互いに左右逆の五員環に多く分布することが明らかとなった。これが **1** のジラジカル性の起源となっている。計算から得られたジラジカル因子は 0.384 となり、**1** が中間のジラジカル性を有することが判明した。これは、二つの不対電子が左右の五員環に完全に局在化するのではなく、反対側の五員環にもいくらか分布し、二つの不対電子の軌道が互いに重なっているためである。

表 1 に計算により得られた γ 値を示した。UCCSD(T)/6-31+G レベルで算出された **1**、**1^{•-}**の γ 値はそ

それぞれ 113×10^3 [a.u.]、 -223×10^3 [a.u.] となることが明らかとなった。この結果は、中間のジラジカル因子を有する一重項ジラジカル化合物に負電荷を導入すると、 γ の符号は正から負に変化し、その大きさが増大されることを示唆しており、以前の研究結果と傾向は一致する[3]。次に、 γ 値算出における DFT 法の適用性について議論する。1 に対し BLYP 法、B3LYP 法は Broken Symmetry (BS) 解を与えなかったため、RBYLP 法、RB3LYP 法で γ 値を算出した。これら二つの計算手法では γ 値を著しく過小評価してしまうことが明らかとなった。UBHandHLYP 法もまた γ 値をやや過小評価しているが UCCSD(T) の結果を比較的よく再現している。以前の我々の研究から、UBHandHLYP 法は中間から完全ジラジカル領域に渡り UCCSD(T) 法の結果をよく再現することが示唆されていたが[6]、本研究の結果は以前の研究結果と一致している。続いて、DFT 法で算出したラジカルアニオン $1^{\bullet-}$ の γ 値について議論する。UBLYP 法は γ 値を著しく過大評価しており、正の値を与えている。UB3LYP 法はこの過大評価を改善し、負の値を与えているが、UCCSD(T) の結果を再現するには至っていない。それに対し、UBHandHLYP 法では若干の過大評価が見られるものの UCCSD(T) の結果をよく再現している。この結果から、中間のジラジカル性を有する一重項ジラジカル化合物由来のラジカルアニオンの γ 値算出においても、UBHandHLYP 法は UCCSD(T) 法の結果を再現することが示唆された。発表当日は、負電荷導入による空間的な効果を理解するため γ 密度解析による結果も報告する。

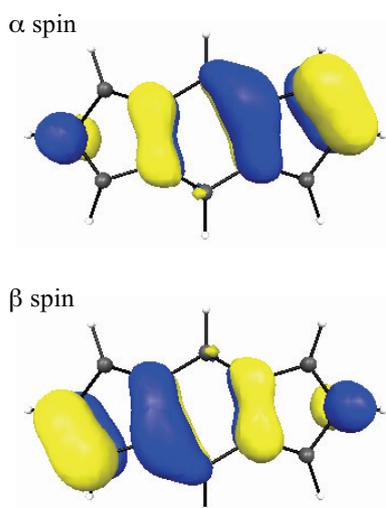


図 1. Magnetic orbitals

表 1. 各計算手法で算出した γ 値

Method	γ [$\times 10^3$ a.u.]	
	1	$1^{\bullet-}$
UCCSD(T)	113	-223
(U)BLYP	12	12
(U)B3LYP	8	-37
UBHandHLYP	85	-190

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., J. Chem. Phys. **125**, 074113 (2006).
- [2] M. Nakano et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 033001 (2007).
- [3] M. Nakano and K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. **206** 285-292 (1993).
- [4] K. Yamaguchi, Self-Consistent Field: Theory and Applications; R. Carbo, M. Klobukowski, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1990, p.727.
- [5] S. Yamanaka et al., J. Mol. Structure **310**, 205 (1994).
- [6] M. Nakano et al., J. Phys. Chem. A **109**, 885 (2005).