

## 2P111 Dicyclopenta-fused acene 系の芳香族性および開殻性と静的第二超分極率に関する理論的研究

(阪大院基礎工<sup>1</sup>,阪大院理<sup>2</sup>) ○元村脩人<sup>1</sup>, 米田京平<sup>1</sup>, 福井仁之<sup>1</sup>, 岸亮平<sup>1</sup>, 久保孝史<sup>2</sup>, 中野雅由<sup>1</sup>

【緒言】物質にレーザー等の非常に電場強度の強い光を照射すると、電場強度に対して非線形な分極が観測される。その中でも電場強度の三次に比例する分極に関する現象は三次非線形光学効果と呼ばれ、三次元メモリや、超高速光スイッチなどへの応用が期待されている。これらの応用の実現のためには、三次非線形光学効果の微視的起源である(静的)第二超分極率( $\gamma$ )の制御が必須であり、これまで多くの研究が行われている。近年、中間ジラジカル性をもつ開殻一重項の分子系が極めて大きな $\gamma$ 値を示すことが理論および実験から明らかにされ、新規非線形光学分子系として大きな注目を集めている[1,2]。分子の開殻性は、化学指標の一つであるジラジカル因子(基底状態に含まれる二電子励起配置の割合として理論的に定義される)[3]により表されるので、この制御に関して様々な方法が検討されている。例えば、反芳香族性を持つ分子は HOMO-LUMO 間が近接した電子構造をもつため、ジラジカル因子の増大が予測される。このようにジラジカル性は、系の芳香族性、反芳香族性と密接な関係があり、今回は、縮環共役系の芳香族性、反芳香族性をもとにしたジラジカル因子および $\gamma$ の制御可能性について検討を行う。反芳香族性および芳香属性をもつモデル分子系として、それぞれ Dicyclopenta-fused acene(DPA)系、Polyacene(PA)系を取り上げる(図1参照。但し $2 \leq N \leq 12$ )。芳香族性の指標として NICS(1)値を用いる。各々の分子についてジラジカル因子、 $\gamma$ 値、NICS(1)の値を計算し、それらの値の相関およびサイズ依存性について解明する。

【計算】系の構造最適化は両分子系ともに  $D_{2h}$  対称性に固定して(U)B3LYP/6-311G\*法で行った。ジラジカル因子として、LC-(U)BLYP/6-31G\* 計算による自然軌道の LUMO+ $i$  ( $i=0,1$ )の占有数を用い、 $\gamma$ 値は LC-(U)BLYP/6-31G\*法を用いた有限場法により算出した。また、NICS(1)値は GIAO/LC-(U)BLYP/6-31G\*法により算出した。NICS(1)は  $N$ が奇数の DPA, PA について、末端および中央の環上での値をそれぞれ計算した。構造最適化には Gaussian03 を、その他の計算には Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】図2に DPA および PA のジラジカル因子  $y_0, y_1$  ( $y_i$ は HOMO- $i$  と LUMO+ $i$  に関するジラジカル因子)の長軸方向サイズ依存性を示す。両系ともに環の数( $N$ )が増大するに従ってジラジカル因子が増大している。DPA では、 $N=2$ ですでに  $y_0$ が有限の値を持ち、 $N=8$ で有限の  $y_1$ が現れる。一方、PA では  $y_0, y_1$ ともに  $N=5$ から有限値が現れる。両系のスピン密度分布から、DPA の  $y_0$ は両端の五員環部分への、 $y_1$ および PA の  $y_0, y_1$ はジグザグ端へのラジカル分布の局在化と関係していることが判明した。

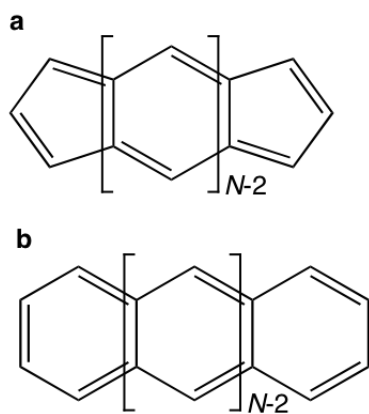


図1. モデル分子 DPA(a)と PA(b)の構造

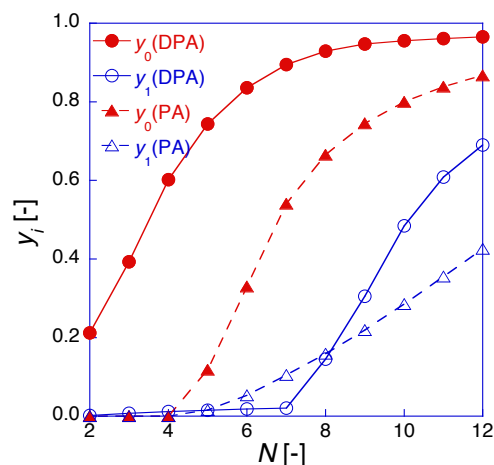


図2. ジラジカル因子  $y_i$ のサイズ依存性

図 3 に両系の中央(central)および末端(terminal)環上の NICS(1)のサイズ依存性を示す。NICS(1)の正、負の値はそれぞれ反芳香族性、芳香族性に対応し、絶対値の大きさはその強度を示す。PA では、末端環上の値は  $N$  の値に関わらずほぼ一定の比較的大きな芳香属性を示すのに対し、中央環上の値は  $N$  の増大に従い芳香族性の減少を示す。これはジラジカル因子  $y_0, y_1$  の増加に伴う短軸方向のスピンの増大が原因であると考えられる。一方 DPA では、 $N = 3$  の場合を除くと末端環上の値はわずかな芳香属性（または非芳香属性）を示し、PA の場合と同様、 $N$  の値に関わらずほぼ一定であるが、中央環上の値は  $N \leq 7$  では芳香属性の増大、 $N \geq 7$  では減少を示す。この芳香属性の変化は、次のように説明できる。 $N = 3$  では、中央の一つの六員環から両端の二つの五員環への電子の非局在化は困難であるため、端の環上でも中央の環上でも反芳香族性を示すが、 $N \geq 5$  では  $N$  の増大に伴う中央の環の芳香族性の復活に伴い、両端の五員環への電子の非局在化が比較的容易になるため、末端環上ではわずかな芳香族性を示す。一方、 $N \geq 7$  で中央環上の芳香族性が減少するのは、PA と同様に中央付近の六員環部分に生じる短軸方向のスピンの増大が原因であると考えられる。以上のように、これらの系の開殻性、芳香属性の構造およびサイズ依存性が明らかになった。

図 4 に一重項および三重項の DPA と、一重項の PA における単位環数あたりの  $\gamma$  値( $\gamma/N$ )を示す。 $N$  の増加に伴う DPA(三重項)および PA(一重項)の  $\gamma/N$  の単調増加は、 $\pi$  共役長の増大によるものと推測される。一方、DPA では、一重項の  $\gamma/N$  は、 $N < 9$  で三重項の値より大きく、 $N = 8$  において極大値を取り、 $N \geq 9$  では三重項の値にほぼ一致している。これらの結果とジラジカル因子のサイズ依存性 (図 2) から、DPA(一重項)の  $\gamma$  値は  $N = 8$  までは末端五員環に起因する ( $y_0$  が示す) 中間ジラジカル性により DPA(三重項)や PA(一重項)の値に比べ著しく増大するが、 $N \geq 9$  では完全開殻 ( $y_0 \sim 1$ ) となり、中間ジラジカル性による  $\gamma$  値の増大が消失し、DPA(三重項)の  $\gamma$  値とほぼ一致すると推測される。これが DPA (一重項) の  $\gamma/N$  に見られる特異なサイズ依存性の原因であると考えられる。

以上より、縮環共役系の反芳香属性/芳香属性の構造・サイズ依存性が明らかになり、それに起因する開殻性の変化と  $\gamma$  値との相関が解明された。これらの結果は反芳香族性/芳香属性の制御による開殻性の変化に基づく新規開殻 NLO 分子系の設計に役立つと期待される。

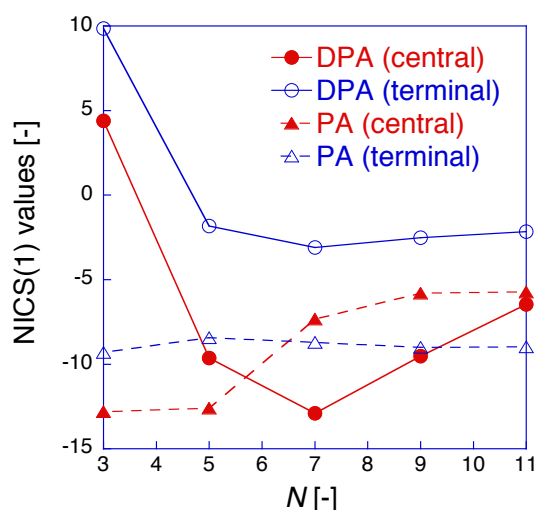


図 3. 中央/末端環上の NICS(1)のサイズ依存性

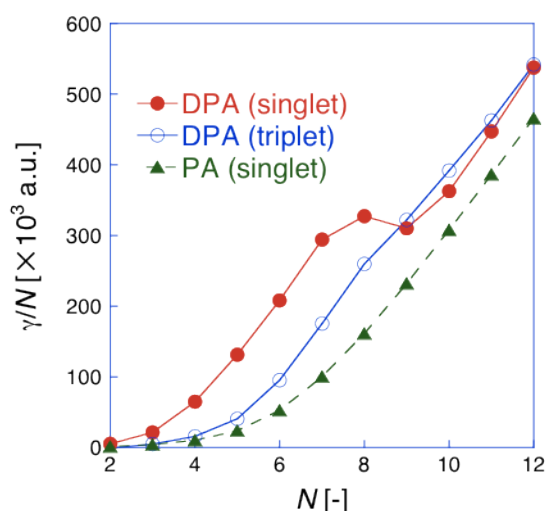


図 4. DPA, PA の  $\gamma/N$  のサイズ依存性

#### 【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 885; *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 074113; *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 033001; *Chem. Phys. Lett.* **418** (2006) 142; *Chem. Phys. Lett.* **467** (2008) 120
- [2] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 3544
- [3] K. Yamaguchi, *Self-Consistent Field: Theory and Applications*, edited by R. Carbo, and M. Klobukowski (Elsevier, Amsterdam, 1990) p. 727.