

1P099 開殻一重項多環芳香族化合物の第二超分極率に対する巨大電場効果の理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大院理²・FUNDP³・産総研⁴) ○中野 雅由¹, 南 拓也¹, 米田 京平¹, Shabbir Muhammad¹, 岸 亮平¹, 重田 育照¹, 久保 孝史², Rougier Lea³, Benoît Champagne³, 鎌田 賢司⁴, 太田 浩二⁴

【序】 最近、開殻分子系の示す電氣的、磁氣的、光学的な特異な物性が実験・理論両面から注目を集めている[1]。我々は、開殻分子系の三次非線形光学効果について、その微視的起源である第二超分極率 γ が開殻性（ジラジカル因子）やスピン状態に対し鋭敏な依存性を示し、特に、対称開殻一重項分子系の γ が中間ジラジカル領域で従来の閉殻系や完全開殻系と比較して大きな増大を示すことを明らかにした[2]。さらに、対称開殻系の外部静電場印加効果について、2サイト分子モデルの valence configuration interaction (VCI)計算の結果から、中間ジラジカル性領域での γ に対する巨大な静電場印加効果を予測し、その機構を解明した[3]。これは、中間ジラジカル性をもつ開殻一重項分子系の γ のさらなる増大や外部電場制御の可能性を示すものとして期待される。本研究では、様々な開殻性をもつモデルおよび実在分子系について、高精度 *ab initio* 分子軌道法や密度汎関数法を用いて γ の静電場印加効果を検討し、さらに同様の効果が期待できる非対称電荷分布をもつ開殻系としてドナー／アクセプター置換基をもつジフェナレニルジラジカル分子を取り上げ、無置換系や閉殻系との比較を通して非対称開殻性が γ に与える効果を解明する[4]。

【方法・結果】 図1に、最も単純な開殻性をもつ芳香族炭化水素である *p*-キノジメタンモデル(PQM)の γ の UCCSD(T)計算の結果を示す。なお γ の計算には有限場法を用いた。このモデルは、両端の C-C 結合を伸ばしていくことにより無電場下でジラジカル因子 y を小さい値から大きい値まで変化させることができる。スピン分極の方向である長軸方向に外部電場 F を印加することで、長軸方向の γ のジラジカル因子依存性に対する外部電場効果を明らかにすることができる。すべての静電場 (F) の場合において、中間ジラジカル領域で γ が最大値を取り、その値は静電場とともに増大し、また最大値を与えるジラジカル因子 y ($F = 0$ での値)は大きな値にシフトすることが判明した。これらの結果は、これまでの VCI による2サイトモデルの予測と一致しており、我々の理論の妥当性を示す。

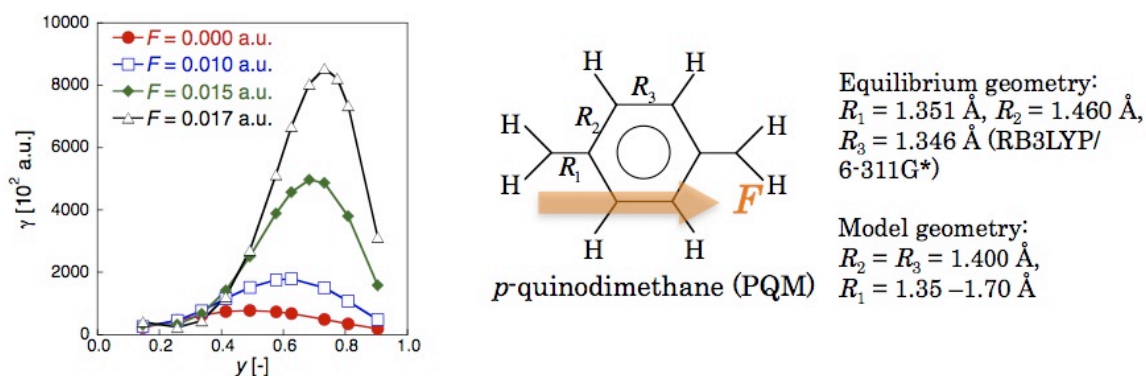
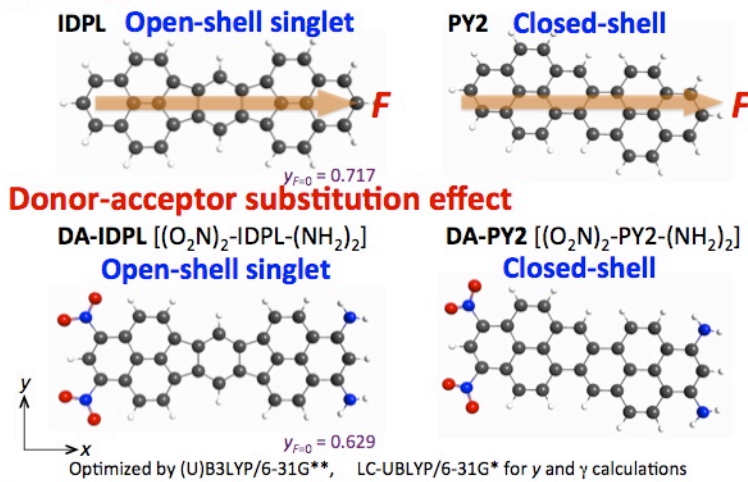
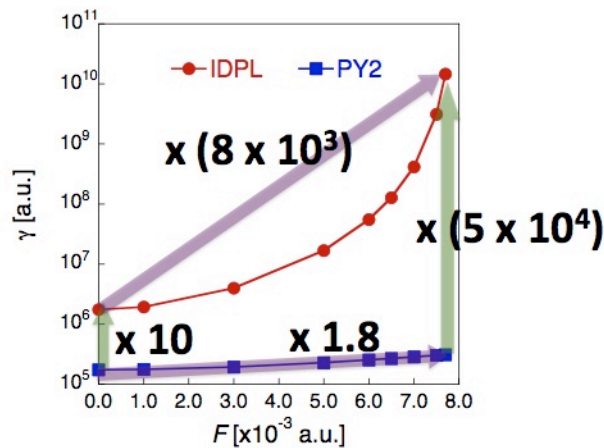


図1. *p*-キノジメタンモデル(PQM)の γ の外部電場効果[UCCSD(T)/6-31G*+p 計算]

(a) **Field application effect**



(b)



次に、実在の開殻系のモデルとして、ジフェナレニル分子の一つである IDPL を取り上げ、その対照系としての閉殻系 PY2 とともに、長軸方向の γ (γ_{xxxx}) について、1) 電場印加効果、2) 両端へのドナー (NH₂)、アクセプター (NO₂) 置換基導入効果、を検討した (図 2)。図 2 からわかるように、無電場状態で開殻系の IDPL の γ は、閉殻系の PY2 に比べて一桁大きいですが、この差は外部印加電場強度を増大させるとさらに増大し、 $F = 0.0077$ a.u. で IDPL は PY2 に比べて 5×10^4 倍もの増大を示した。これは定性的に VCI モデルの結果とよく一致している。これより、実在の開殻分子系の三次非線形光学応答は閉殻分子系のそれらに比べて外部電場印加効果の影響をより顕著に受けることが予測される。以前の VCI モデルによる解析から、この違いは、中間開殻系において、外部電場印加による基底状態と第一励起状態間の励起エネルギーの低下と双極子モーメント差の増大が閉殻系に比べて顕著であることに起因する。外部電場と同様な効果を示すと期待されるドナー/アクセプター置換基の導入を行った場合、PY2 \rightarrow DA-PY2 により 6 倍程度の γ の増大に対して、開殻系では IDPL \rightarrow DA-IDPL により 48 倍もの増大が見られた。詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] C. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1756 (2011). [2] (a) M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005). (b) M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007). [3] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **133**, 154302 (2010). [4] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1094 (2011).

図 2. 考慮した開殻分子系 (IDPL, DA-IDPL) と閉殻分子系 (PY2, DA-PY2) (a) および IDPL と PY2 の γ_{xxxx} の外部電場効果依存性 (b)