

2P-099

ゼトレン類のジラジカル性および非線形光学物性に対する 置換基効果の理論的研究

(阪大院基礎工¹, 産総研ユビキタスエネルギー²) 南出 秀¹, 鎌田賢司², 太田浩二²,
米田京平¹, 福田幸太郎¹, 戸部義人¹, 中野雅由¹

Theoretical study of substituent effect on diradical characters and nonlinear optical properties of
zethrenes

(Osaka Univ., AIST) Shu Minamide, Kenji Kamada, Koji Ohta, Kyohei Yoneda, Kotaro Fukuda,
Yoshito Tobe, Masayoshi Nakano

【序】物質にパルスレーザーなど非常に強度の高い光を照射した場合、光電場に対する非線形な応答、非線形光学 (NLO) 現象が生じる。従来の NLO 物質探索は閉殻系に基づくものが殆どであったが、最近、我々は新規 NLO 物質として開殻分子系に着目し、特に開殻一重項分子系で三次 NLO 物性の微視的起源である第二超分極率 (γ) が開殻性の程度を示すジラジカル因子 y ($0 \leq y \leq 1$, $y=0$ で閉殻、 $y=1$ で完全ジラジカル) に対し強い依存性を示すことを明らかにした[1]。

一方、縮環炭化水素には開殻一重項性を持つものが存在することが予測されており新規の有機 NLO 分子として近年非常に注目されている。ゼトレン (Fig. 1) はこれまでの研究で開殻性を持つことが理論的に明らかになったものの一つであり、実際に R_1, R_1' の位置にドナー (D) 基やアクセプター (A) 基を導入した系が合成されている[2]。我々はそれらの二光子吸収 (三次 NLO 現象の一つ) の測定を行い、大きな非線形光学物性を持つことを明らかにした。これまで合成されたゼトレン誘導体の置換位置 (Fig. 1; $R_1, R_1' = D$ or A) に加え、本研究では異なる置換位置にドナー/アクセプター基を導入した対称開殻一重項系および非対称開殻一重項系 [Fig. 1; $R_i, R_i' = D$ or A ($i=2, 3, 4$)] について、ジラジカル因子と三次非線形光学物性に対する置換基効果を解明することを目的とする。置換位置については HOMO の分布が存在する箇所を選択した (Fig. 2)。

【理論計算】系の構造最適化は B3LYP 法で行い、HOMO、LUMO の軌道エネルギーを LC-RBLYP 法で、長軸 (x) 方向成分の γ を LC-UBLYP 法で求めた。また y は、 x 軸方向の spin 分極に対応する LC-UBLYP 自然軌道の占有数から算出した。以上の計算では基底関数として 6-31G* を用いた。全ての計算には Gaussian09 を使用した。

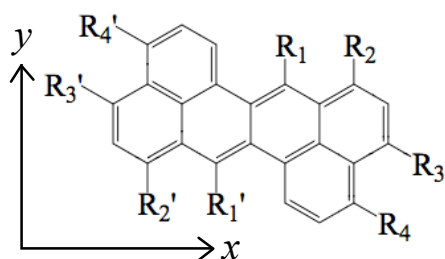


Fig. 1 Structure of zethrene
($R_1 = R_1' = H$)

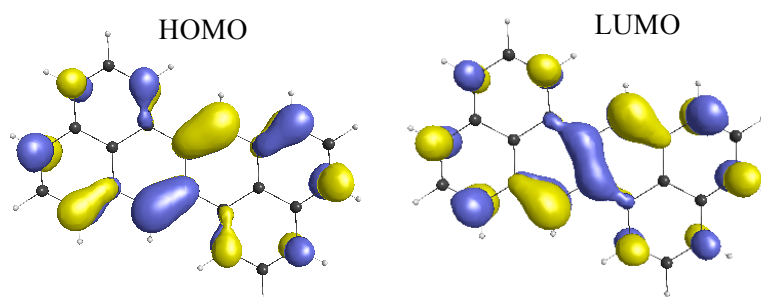


Fig. 2 HOMO and LUMO of zethrene

【結果と考察】 (R_3, R_3')=(NO₂, NO₂)、(NH₂, NH₂)、(NO₂, NH₂)であるゼトレン誘導体(それぞれ 3AA、3DD、3DA) に対し理論計算で得られたジラジカル因子 y および第二超分極率 γ 、HOMO、LUMO の軌道エネルギーを Table 1 に示す。 R_3, R_3' 位置換ゼトレンの y は(0.13–0.15)、無置換ゼトレンの値($y = 0.101$)に比べ少し増大したが、 R_3, R_3' 置換ゼトレン間では大きな変化は見られなかった。

一方、 γ の大きさについては 3DA > 3AA > 3DD の順となった。無置換ゼトレンと比較して DD、AA 共に γ が増大しているが、D/A 基導入による交互対称性の破れによる励起状態間の双極子モーメントの増加が理由と考えられる。また 3DA で最も大きくなっているが、これは D/A 基まで分布が拡張した γ 密度とその値の増大が示すように Charge transfer の効果 (Fig. 3)、つまり非対称性による永久双極子モーメントに起因する寄与が加わったこと、および HOMO-LUMO エネルギーギャップが小さくなるためであると思われる。上記の特徴は非対称閉殻系において見られるものであるが、今回のように y が小さなゼトレンでも同様の傾向が見られることがわかった。

詳しい解析結果、他の位置に置換基を導入した系、および中央のアセン骨格を伸ばし開殻性を増大させた系に対する置換基導入効果については当日報告する。

Table 1. Diradical character y , second hyperpolarizability γ , and HOMO/LUMO energies of the models

Model	R_3, R_3'	y	$\gamma/10^4$ a.u.	ϵ_{HOMO} /a.u.	ϵ_{LUMO} /a.u.
zethrene	H, H	0.101	30.7	-0.23481	-0.02483
3AA	NO ₂ , NO ₂	0.141	72.5	-0.26362	-0.06794
3DD	NH ₂ , NH ₂	0.131	53.8	-0.21355	-0.01299
3DA	NO ₂ , NH ₂	0.150	110.5	-0.23689	-0.04281

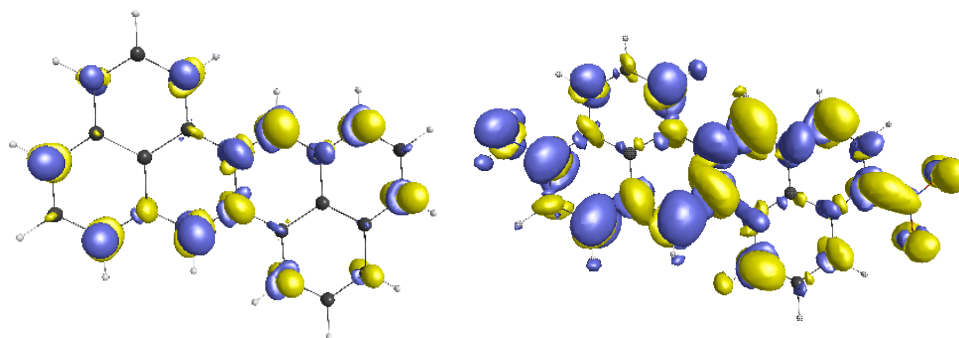


Fig. 3. γ densities of zethrene(left) and 3DA(right).

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); M. Nakano et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); M. Nakano, et al., *Chem. Phys. Lett.* **443**, 95 (2007); Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3544 (2007).
- [2] R. Umeda et al., *Org.Lett.* **11**, 4104 (2009)