

## 4P108 キノイド型ポルフィリンダイマーの電子状態と非線形光学応答に関する理論的研究

(新日鐵先端研<sup>a</sup>・北九市大国際環境工<sup>b</sup>・京大院工<sup>c</sup>)

○松崎洋市<sup>a</sup>・野上敦嗣<sup>b</sup>・田中一義<sup>c</sup>

【序】我々は、ポルフィリン超分子の特異的な電子・光物性に関心を持ち、それらの発現メカニズムを理論的に検討するとともに、その知見を新たな分子設計へ展開したいと考えている。多様なポルフィリン超分子の中で、ポルフィリンテープ[1]をはじめとする共役型アレイは、従来の共役高分子をはるかに超えた $\pi$ 電子の非局在化を示し、昨年の本討論会ではそれらの有効共役長と非線形光学定数の関連について報告した。図1に示すキノイド型ポルフィリンダイマーは、 $\pi$ 共役長をさらに伸ばすことを狙って合成されたものであるが、吸収波長を見る限りでは、その意図が十分に達成されたとは言い難い[2]。しかしながら、我々の理論計算からは以下に述べるような興味深い電子状態や非線形光学応答が予測される。

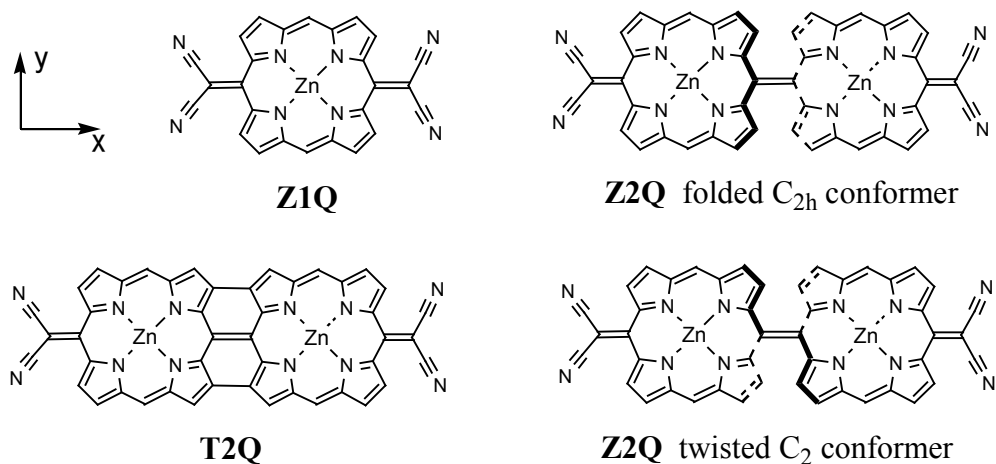


図1 キノイド型ポルフィリンモノマーおよびダイマー。ジシアノメチレン基を水素原子で置換した元の芳香族型をZ1、Z2、T2と呼ぶ。

【基底状態】図1に示すとおり Z2Q には2種類の配座が考えられ、fold 型と twist 型では meso-meso 連結部における $\pi$ 軌道の重なり方が違っている。RB3LYP/6-31G\*で構造最適化すると両方の配座がエネルギー極小構造として求まり、twist 型が 2.3kcal/mol 安定であった。しかし、X線結晶解析では fold 型が確認されており、後で示す通り fold 型で計算した吸収スペクトルが実測とよく一致することから、溶液中でも fold 型が安定と推定される。この点について、RHF の1点計算では fold 型が 23 kcal/mol 安定になることから、交換汎関数の欠点によって twist 型が過剰に安定化されている可能性がある。さらに、twist 型では RB3LYP 解が不安定であることも判明した。RB3LYP 構造において開殻一重項 (UB3LYP 解) は 3.7kcal/mol、三重項は 2.1kcal/mol 安定化し、twist 型配座の基底状態はビラジカル的と予想される (UB3LYP での構造最適化は現在実行中)。従って、fold 型/twist 型の相対的安定性と twist 型における S-T ギャップをより正

確に評価する必要があり、当日は UMP2 や CASSCF での計算結果も報告する予定である。

【励起状態】Z2Q(fold)、T2、T2Q の励起状態を、RB3LYP/6-31G\*構造を基に INDO/S-SCI 法で計算した。図2に示す通り、キノイド化によって  $Q_x$  バンドが  $B_x$  バンドに対して強くなる傾向は実験[2]と一致しているが、INDO/S ではそれが過大評価されている。Z2Q(fold)の  $Q_x$  バンドは HOMO→LUMO 遷移が支配的であり、meso-meso  $\pi$  結合については結合性→反結合性の変化となるため、 $Q_x$  状態ではこの結合が伸びると予想される。実測の  $Q_x$  バンドが非常にブロードなのは、その構造変化がかなり大きいためかもしれない。一方、T2→T2Q により  $Q_x$  バンドが blue-shift する点も計算で再現された。

$Q_x$  遷移に相当する軌道間のギャップは、T2Qの方が約0.3eV小さいだけであり、連結部の二重結合性が meso-meso から  $\beta$ - $\beta$  にも分散して x 軸方向のキノイド効果が弱まるためと考えられる。ただし、T2Q では  $Q_x$  バンドの 0.52eV 下に弱い  $Q_y$  バンドが存在することも分かった (図2)。

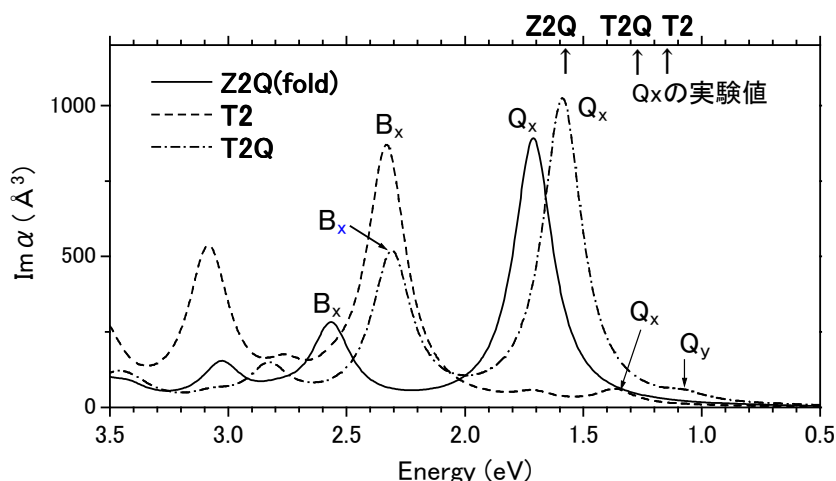


図2 INDO/S-SCI計算による吸収スペクトル

【非線形光学応答】静的な分極率  $\alpha$  と三次超分極率  $\gamma$  を、RHF/6-31G\*レベルの Finite-Field 法で計算した (下表)。いずれの場合もキノイド化によって  $\langle \alpha \rangle$  は増大し、通常の有機化合物では  $\langle \gamma \rangle$  が正なのに対して、T2Q では  $\langle \gamma \rangle$  が負になることがわかった。従って、 $\gamma$  に関してはキノイド効果が顕著に現れており、T2Q を非線形媒質に用いると光の自己発散現象などが起こると予想される。

	Z1	Z1Q	Z2	Z2Q	T2	T2Q
$\alpha_{xx}$	64	126	163	307	220	407
$\langle \alpha \rangle$	47	68	103	148	120	181
$\gamma_{xxxx}$	-12	-81	68	-122	557	-1632
$\langle \gamma \rangle$	1.2	-5.0	55	46	145	-181

単位 :  $\alpha$  ( $\text{\AA}^3$ )、 $\gamma$  ( $10^{-36}$  esu)

### 【文献】

[1] A. Tsuda, A. Osuka, Science, 293, 79 (2001).

[2] I. M. Blake, A. Krivokapic, M. Katterle, H. L. Anderson, Chem. Commun., 1662 (2002).