

開殻分子集合体における非線形光学効果の理論的研究

(阪大院基礎工) ○竹部晶仁, 岸亮平, 太田克, 高橋英明, 古川信一, 中野雅由

【緒言】以前より我々は、摂動論と非経験的分子軌道 (ab initio MO) 法、密度汎関数理論 (DFT) に基づく計算結果に基づき、新たな非線形光学 (NLO) 系として開殻分子系を提案してきた [1-3]。開殻分子系は、その開殻の程度をジラジカル因子 (y) によって表わすことができる。これまでの研究から我々は、中間のジラジカル性をもつ一重項ジラジカル分子系が大きな第二超分極率 (γ) を示すことを予測している。

本研究では開殻分子系のモデルとして、H 原子からなる一重項ジラジカル系 (H_2)、そして直鎖構造を持つ一重項テトララジカル系 (H_4) について、原子間距離を変化させた際の γ の (平均) ジラジカル因子依存性について検討した。これらの系は π 共役を持つ直鎖型の一重項開殻系、もしくは開殻分子からなる分子集合体と見なすことが可能であり、本研究は、直鎖型の構造を持つ一重項マルチラジカル系の第二超分極率 γ についての新規構造特性相関を明らかにすることを目的とする。

【計算条件】図1に取り扱った系を示す。(a)はジラジカル系である H_2 であり、直鎖構造を持つテトララジカル系 H_4 については (b) 原子間距離が全て等しい場合、(c) 原子間距離が交互に異なる場合 (分子系の場合は結合交替のある系のモデル)、を検討した。ジラジカル系 (a) についての原子間距離 (r_0 : 図1) は $1.0\text{\AA} \sim 4.0\text{\AA}$ の範囲で変化させた。テトララジカル系のジラジカル因子 y については、UHF natural orbital (UNO) の HOMO と LUMO の組によるジラジカル因子 (y_0)、HOMO-1 と LUMO+1 の組によるジラジカル因子 (y_1) をともに考慮する必要があるが、これらジラジカル因子の幾何平均値 ($y_{av} = \sqrt{y_0 y_1}$) を平均のジラジカル因子として定義した。この値も通常のジラジカル因子と同じく 0 - 1 間の値をとる。 y_0 と y_1 の両者が同程度の値をとる場合には y_{av} は通常の相加平均に近い値を与えるが、一方が閉殻 (結合状態、 $y \sim 0$) に近い場合には、もう一方の値に関わらず、0 に近い値を与える。すなわち、 $y_{av} = 0$ となる場合は閉殻系の結合状態が直鎖に含まれる場合に対応し、 $y_{av} = 1$ は完全なテトララジカル状態に対応している。原子間距離が交互に異なるテトララジカル系 (c) については、その程度の異なる 6 つの場合、(c-1) $r_1/r_0 = 1.2$, (c-2) $r_1/r_0 = 1.3$, (c-3) $r_1/r_0 = 1.4$, (c-4) $r_1/r_0 = 1.5$, (c-5) $r_1/r_0 = 1.7$, (c-6) $r_1/r_0 = 2.0$ 、について検討した。長軸方向の γ 値の計算には full-CI 法に基づく有限場 (finite-field) 法により計算を行い、基底関数として 6-31G**+sp ($\xi_{sp} = 0.0406$) を用いた。計算プログラムとして、 γ の計算には GAMESS、ジラジカル因子 y の計算には Gaussian03 を用いた。

【結果・考察】図 2 に結果を示す。 r_0 の 1.0\AA から 4.0\AA までの変化に伴い、ジラジカル系 (a) の y は 0 から 0.976 までの変化を示した。原子間距離の等しいテトララジカル系 (b) の γ 値は、(a) において最大の γ 値を示したジラジカル領域 ($y_0 = 0.505$) よりも小さな領域 ($y_{av} = 0.231$) において最大値を示し、その値は (a) の最大の γ 値を 2 倍した値と比較して約 3 倍大きいことが判明した。また原子間距離が交互に異なる系 (c) については、その差異が大きくなるにつれ γ 値の最大値は (a) の γ 値を 2 倍した値に向かって減少し、また最大値を与えるジラジカル領域は徐々に中間領域へと移動した。

これらの結果より、結合交替のない場合は、小さな系は中間領域付近のジラジカル性の場合に γ 値の増大を示すが、鎖長の大きな系は中間領域よりも小さな平均ジラジカル性領域で γ 値の増大を顕著

に示すことが予測された。これは、 γ 値が極大をとるために、小さい系では外場による電子のゆらぎやすさを最大に引き起こすため中間程度のジラジカル性が必要であるが、鎖長の大きい系では鎖長方向の電子非局在化の程度が増大し、わずかなジラジカル性でも電子のゆらぎやすさが最大になり γ の極大を引き起こすことを示唆している。また、その増大の程度も大きな鎖長の場合により大きくなることが期待される。一方、結合交替の増大に伴い、 γ の極大値も低下し、それを与えるジラジカル因子も増大する、すなわち、結合交替の増大に伴い、 γ 値の極大値を与えるジラジカル因子はより中間値に近いことが必要なことが判明した。

以上のことから、大規模な開殻一重項共役系について、小さな結合交替をもつ共役鎖の場合、比較的小さな平均ジラジカル性を有する場合が最も大きな γ 値の増大を得るために必要であることが予測される。今後、さらに大きな開殻分子集合体について研究を進めていく予定である。

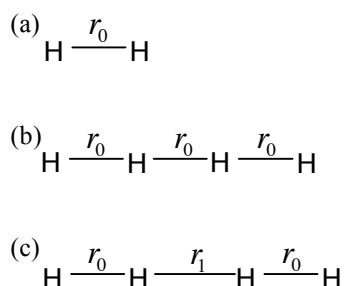


図 1 H_2 (a) と H_4 [(b), (c)] 直鎖系

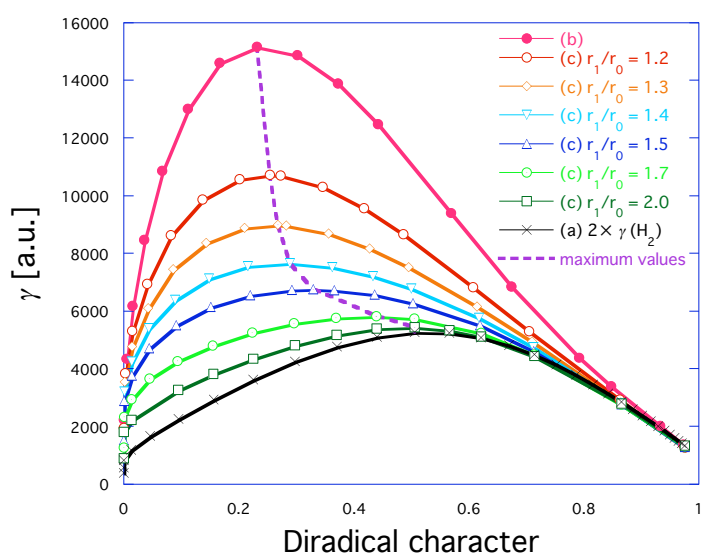


図 2 (平均) ジラジカル因子 γ に対する γ 値

【参考文献】

- [1] M. Nakano, R. Kishi, T. Nitta, T. Kubo, K. Nakasuji, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 885 (2005).
- [2] M. Nakano, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, R. Kishi, S. Ohta, N. Nakagawa, H. Takahashi, S. Furukawa, Y. Morita, K. Nakasuji, *Chem. Phys. Lett.* **418**, 142 (2006).
- [3] M. Nakano, R. Kishi, N. Nakagawa, S. Ohta, H. Takahashi, S. Furukawa, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek, S. Yamada and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4238 (2006).
- [4] M. Nakano, R. Kishi, S. Ohta, A. Takebe, H. Takahashi, S. Furukawa, T. Kubo, Y. Morita, K. Nakasuji, K. Yamaguchi, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne and E. Botek, *J. Chem. Phys.* in press.