

(阪大院基礎工) ○中野雅由・岸亮平・竹部晶仁・梅崎慎也・名手将人・高橋英明

E-mail : mnaka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【序】我々は、これまでの理論的研究[1]に基づき、「中間ジラジカル性をもつ閉殻分子系が大きな第二超分極率 γ を与える」という新しい非線形光学物質の設計指針を提案してきた。最近、三次非線形光学効果の一つである二光子吸収の実験において、ジフェナレニルラジカル分子が従来の閉殻分子系に比べて著しく大きな二光子吸収係数を与えることが明らかになり、我々の理論的予測が実証された[2]。本研究では、新たなモデル系として、従来、閉殻系と考えられていたゼスレン系について検討を行った。UHF 自然軌道による解析から、これらの系には中間のジラジカル性を持つものがあることが判明し、通常の閉殻縮環系に比べて、大きな γ を与えることが期待される。本研究では、密度汎関数法を用いてジラジカル性と γ との相関、ジラジカル性の構造依存性、などを明らかにする。

【分子系と方法】図1に考慮したゼスレン系**1-3**および対照系として閉殻構造をもつと予測される2つのピレン環を含む系**4-6**の構造を示す。ゼスレン系は六員環のみからなる縮環構造をもつ分子であり、閉殻分子と考えられてきたが、キノイドとジラジカルとの共鳴極限構造がかけることから、中間的なジラジカル性を持つことが推測される。B3LYP/6-31G**による最適化構造を用い、UHF自然軌道のHOMO、LUMOの占有数から以下の式によりジラジカル因子 y を算出した。

$$y = 1 - \frac{2T}{1+T^2}, \quad \text{ここで、} T = \frac{n_{\text{HOMO}} - n_{\text{LUMO}}}{2} \quad (1)$$

静的な γ は、有限場法に基づき、UBHandHLYP/6-31G*法により求められた外場存在下での系のエネルギーの4階微分を行うことで算出した。

【結果・考察】図1のゼスレン系**1-3**および対照系**4-6**の長軸(x軸)方向の γ とジラジカル因子 y を表1に示す。予想通り、**1-3**は、中間ジラジカル性を示すが、**4-6**はほぼ閉殻とみなしてよいことがわかる。また、ゼスレン系では中央の芳香族環の長さが増大するにつれて（中央部の芳香属性が増大するにつれて）ジラジカル因子が増大する傾向を示す。閉殻系**1-3**の γ は、ほぼ同じ長軸長さをもつ閉殻系の γ に比べて大きくなり、我々の設計指針と一致する結果が得られた。また、長軸方向の長さが伸びジラジカル因子が増大するにつれて、各長さでの増大比率は、 $\gamma_1/\gamma_4 = 9.1$, $\gamma_2/\gamma_5 = 7.4$, $\gamma_3/\gamma_6 = 4.7$ と小さくなっていく傾向が見られた。これは γ の鎖長依存性については閉殻系の方が大きいことを示している。この結果は、水素分子鎖で得られた傾向と一致する[3]。詳細は当日発表する。

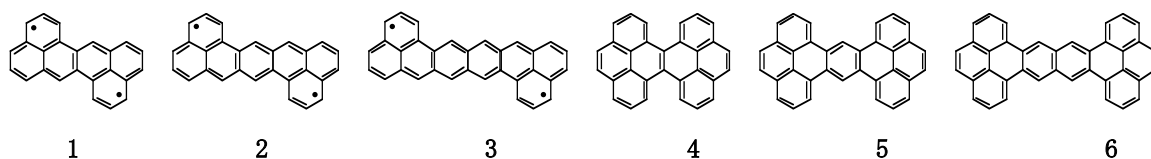


図1. ゼスレン系**1-3**と対照系**4-6**。主寄与の構造を示す。横軸がx軸。

表1. **1-6**のジラジカル因子 y と γ [$\times 10^3$ a. u.]

	1	2	3	4	5	6
y	0.407	0.537	0.628	0.0	0.0	0.061
γ [$\times 10^3$ a. u.]	375	863	1442	41	116	307

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al. J. Phys. Chem. A, 109, 5, 885 (2005); J. Chem. Phys., 125, 234707-1 (2006); Chem. Phys. Lett. 418, 142 (2006); Chem. Phys. Lett. 420, 432 (2006); J. Phys. Chem. A 110, 4238 (2006)
- [2] K. Kamada et al. Angew. Chem. Int. Ed., in press. DOI 10.1002/anie.200605061 (2007)
- [3] M. Nakano et al. Chem. Phys. Lett., 432, 473 (2006).