

(阪大院理・極限量子科学センター) ○山田悟・山口 兆

【序】レーザーの発明以降、強電場を用いた非線形光学(NLO)現象が観測が可能になり、様々な系におけるNLO応答特性の理論的・実験的研究が広く行われている。我々は分子における三次非線形光学特性を表す分子第二超分極率 ( $\gamma$ ) についての理論的研究から、特異な三次非線形光学特性を持ちうる有機分子の構造モデルを提案している<sup>1), 2)</sup>。我々が分極反転共鳴構造 (symmetric resonance structures with invertible polarization: **SRIP**) と呼ぶ対称中心を持ち電荷分布の反転する共鳴構造が基底状態に大きく寄与する系では  $\gamma$  の実部が負の大きな値となる、二光子吸収断面積が増大する、などの特異なNLO特性の発現が期待できる。図1に示す窒素架橋型の  $\pi$  共役分子 TATPA は電荷欠損の導入により SRIP 寄与が期待でき<sup>3)</sup>、かつ窒素架橋型 dendrimer の最小モデルでもある。本研究ではこのモデル分子における非線形光学特性の理論的研究を行なった。

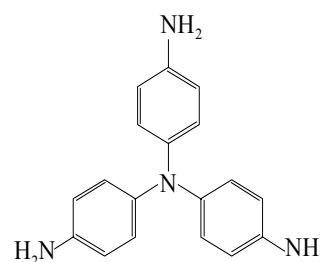


図1. 窒素架橋型 dendrimer モデル分子 4,4',4''-triaminotriphenylamine (TATPA)

【計算】超分極率の算出には有限場法を用いた。SRIP 寄与の大きい系は一般に電子相関依存性が大きく高精度量子化学計算手法が必要であるが<sup>2)</sup>、現在の計算機能力では dendrimer のような中サイズ以上の分子において *ab initio* MO 法に基づく高次電子相関補正の計算を実行するのは困難であり、密度汎関数理論 (DFT) に基づく計算を用いる必要がある。本研究では、図2に示すように中性および電荷欠損を導入した小サイズモデル (DADPA) における  $\gamma$  値を信頼性の高い電子相関手法により算出しておき、Hartree-Fock(HF)交換相関項を含むいわゆる hybrid DFT 法においてその  $\gamma$  値を再現するように HF/DFT 交換汎関数混合パラメータをチューニングした。なお DFT 交換相関ポテンシャルには有機系分子の計算で信頼性の高い BLYP 法を用いている。また超分極率密度解析法<sup>4)</sup>を適用して非線形光学特性に対する電子の空間的な寄与の解析を行なった。

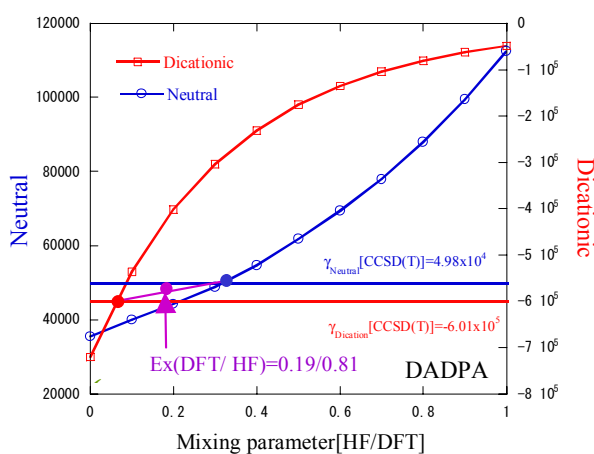


図2. 中性およびdicationic DADPA における  $\gamma$  値の HF/DFT 交換汎関数混合パラメータ依存性と CCSD(T) による算出値に基づくチューニング

【結果】中性および電荷欠損導入TATPAにおける $\gamma$ の算出値を表1に示す。なおtricationic TATPAにおいてはhighest spin状態を仮定している。表より明らかなように、電荷欠損の導入により系の $\gamma$ 値は大きく変化する。特にtricationic TATPAでは負の大きな $\gamma$ 値を持つこと見いだされ、この状態におけるSRIP寄与が大きい事が示唆される。

表.1 TATPAにおける荷電と $\gamma$

$\gamma$ (a.u.)	荷電		
	neutral	monocationic	tricationic
	(0)	(+1)	(+3)
	37000	824000	-162000

図.3にmonocationic および tricationic TATPAにおける $\gamma$ 密度図を示す。図より明らかなように両サイドのアミノ基部位における $\gamma$ 密度の正負は両状態に置いて逆になっており、この部位が $\gamma$ 値の正負の違いに大きく寄与していることが示される。tricationic TATPAにおける分極反転共鳴構造ではアミノ基に電荷が局在するものが極限構造となるので、 $\gamma$ 密度図からもtricationic TATPAにおけるSRIP寄与が示されたと言える。

当日は表1に示した以外の電荷欠損を導入した場合や、また異なるスピン状態における $\gamma$ 値等の計算結果と合わせて、窒素架橋型 dendrimer モデル分子における非線形光学特性について詳細に論じる予定である。

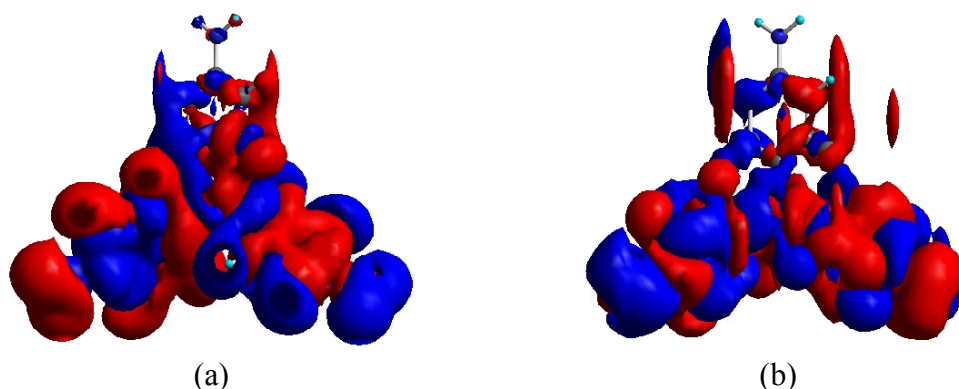


図.3. TATPAにおける $\gamma$ 密度図 (a) monocation (b) trication

- 1) M. Nakano, S. Kiribayashi, S. Yamada, I. Shigemoto and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **262**, 66-73 (1996).
- 2) M. Nakano, S. Yamada and K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 845-850 (1998).
- 3) S. Yamada, M. Nakano, M. Takahata, R. Kishi, T. Nitta and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **108**, 4151-4155 (2004).
- 4) M. Nakano, S. Yamada, I. Shigemoto, and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **251**, 381 (1996).