

潜在的に反芳香族性を持つ zwitterion における
非線形光学効果の理論的研究

(阪大院理) ○山田悟・奥村光隆

【序】レーザーの発明以降，強電場を用いた非線形光学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の指標となる分子第二超分極率 (γ) 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^{1), 2)}．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 γ 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，などの特異な三次NLO特性の発現が期待できる．

図1に示すquinonemonoimineは，「潜在的に反芳香属性 ("potentially antiaromatic")」³⁾ を持つといわれる系の一つで，系全体の12個の π 電子が6電子ずつに分かれて zwitter ionic な基底状態となる事が示されている^{3,4)}．すなわち2つの副骨格においてそれぞれ π 電子が非局在化し，それらを繋ぐ2つのC-C結合は σ 電子のみによっている．SRIPとしてみるならば，長軸方向に2組の電荷分布の反転する共鳴構造が基底状態に大きく寄与していることとなり，特異な三次非線形光学特性を持つ可能性が十分に高い．本研究では量子化学計算を用いてこの potentially antiaromatic な分子における非線形光学特性の理論的研究を行なった．

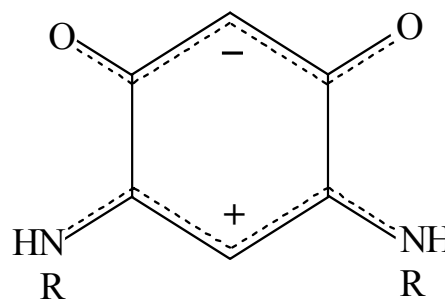


図1. zwitterionic quinonemonoimine

【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ので²⁾，高次の電子相関効果を取り込んでいる coupled-cluster(CC)SD(T)法による値を最も信頼できる値とみなしてこの値と他の手法を比較する．特にサイズの大きい系では CCSD(T)のような高次電子相関補正の計算を実行するのは困難となり，密度汎関数理論 (DFT) に基づく計算手法を用いる必要がある．そのため，小サイズモデルにおいて信頼性の高い電子相関手法により超分極率の値を算出しておき，これをある程度再現するような DFT 手法を選択する必要がある．場合によっては高精度補正值を再現するように汎関数のパラメータをチューニングする．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⁶⁾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う．

【結果】図2にzwitterionic quinonemonoimine における γ の長軸方向成分(主成分)の電子相関依存性を示す．但し図1におけるR=Hの最も単純なモデルにおける値であり，最適化された分子構造は平面であった．図2より明らかなように，HFレベルで既に γ 値は大きな負の値を示しており，電子相関効果によりその絶対値は増大する．すなわちzwitterionic構造から予想される通りSRIP寄与は大きく電子相関効果はこれを更に増大させる．但しMP4の各値に見られるように高次の電子励起効果が常に負に寄与するわけではない．そのため表1に示されるように，MP2レベルの γ 値で

もCCSD(T)による最も信頼できる値のおよそ75%になっている。

表2に各種 ab initio MO法およびhybrid DFT法による計算結果を示す。HFとの比較からも明らかのように、これらのDFT法ではSRIP寄与が十分に取込まれておらず、 γ 値は負になるものの絶対値でHFにも及ばない。hybrid DFT法における交換汎関数のHF/DFTパラメータの違いで γ 値は数十%変化するが、単純なパラメータチューニングでは信頼できる値をDFTでは再現するのは困難だと考えられる。

当日は別のpotentially antiaromatic系における計算結果や、超分極率密度解析法による解析結果を合わせてこれらの系における非線形光学特性について論じる予定である。

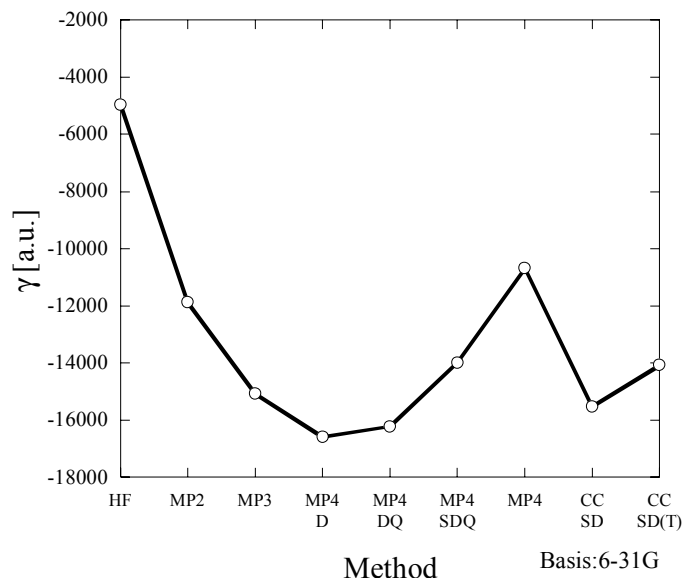


図.2 zwitterionic quinonemonoimine における γ の電子相関依存性

表.1 高精度ab initio MO法およびhybrid DFT法による γ の計算値

Method	γ [a.u.]
HF	-4970
MP2	-10700
CCSD(T)	-14100
B3LYP	-3170
BHandHLYP	-4340

- 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) P. Braunstein, O. Siri, J-p Taquet, M.-M. Rohmer, M. Benard, and R. Welter, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 66-73 (2003).
- 4) A. Sawicka, P. Skurski, J. Simons, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 527-533 (2002).
- 5) M. Nakano, S. Yamada, I. Shigemoto, and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **251**, 381 (1996).