

1P111

高周期典型元素を含む四員環化合物の開殻一重項性と 三次非線形光学物性についての理論的研究

(阪大院基礎工) ○松井啓史、福田幸太郎、廣崎裕多、岸亮平、中野雅由

Theoretical study on the diradical character and third-order nonlinear optical properties of
4-membered ring compounds involving heavy main group elements

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.) ○Hiroshi Matsui, Kotaro Fukuda,
Yuta Hirosaki, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano

【序】物質にレーザー光のような非常に強い光を照射した場合に発現する非線形光学現象は、将来的に超高速情報処理が可能な光デバイス等に利用できると期待されている。非線形光学効果は物質を構成する分子の非線形光学物性に起因しており、中でも三次非線形光学効果は系に固有な物理量である第二超分極率 γ に由来している。このことから、大きな三次非線形光学効果を得るため、より大きな γ をもつ物質の設計が望まれている。我々はこれまでの理論研究において一重項開殻性（ジラジカル因子 y により定量的に記述される： 0 （閉殻） $\leq y \leq 1$ （完全閉殻））をもつ分子系を検討し、「中間的な開殻一重項性を示す系が、閉殻系や完全開殻系と比較して、著しく大きな第二超分極率 γ を持つ」という y - γ 相関を明らかにした[1]。

一方、高周期典型元素を含む化合物の中には開殻性を有するものが多く存在することが知られている。近年、 Si_2N_2 , Ge_2N_2 , C_2P_2 といった高周期典型元素を含む Niecke 型の四員環化合物が合成され、開殻性をもつことが示唆されている[2]。そこで本研究では、これらの四員環化合物のモデル系（図1）について、量子化学計算を用いて開殻一重項性の指標であるジラジカル因子 y と第二超分極率 γ を求め、含有元素の違いがこれらの量に及ぼす効果を解明する。

【計算手法】モデル系の構造最適化には UB3LYP/6-311++G**, ジラジカル因子 y の算出には PUHF/6-311++G**を用いた。 γ については開殻性が主に寄与すると考えられる x 軸方向成分 γ_{xxxx} に着目し、UCCSD(T)/6-311++G**計算の結果をもと

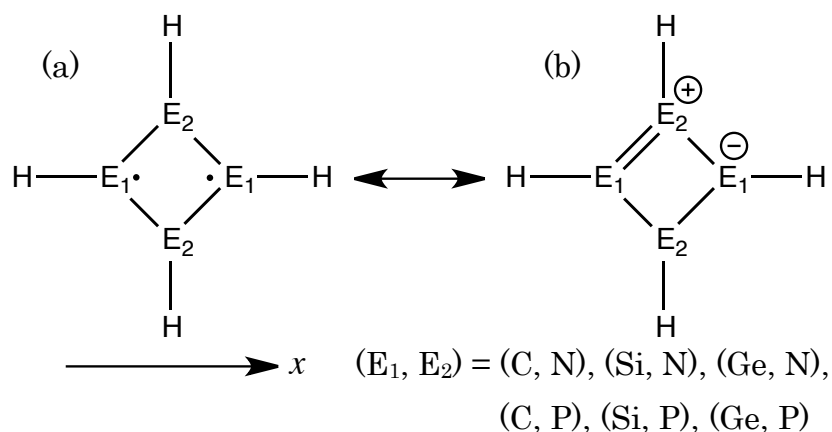


図1. モデル分子系とその共鳴構造

に Finite-Field 法を用いて算出した。

【結果】各系の y と γ_{xxxx} の計算結果を表 1 に示す。まず、 $(E_1, E_2) = (C, N)$ の系は完全閉殻となった。これは E_1 と E_2 のいずれもが第二周期の元素であり、混成軌道を作りやすいためと考えられる。一方、高周期典型元素を含む系では開殻性を示すものが存在した。 y の値は、 E_1 が同じであれば $E_2 = N$ の系が $E_2 = P$ の系よりも大きくなり、 E_2 が同じであれば $E_1 = C, Ge, Si$ の順に大きくなった。この結果は図 1 の共鳴構造(a), (b)の寄与と E_1, E_2 の電気陰性度の違いから説明できる。図 1 の共鳴構造において、(a)は E_1 にラジカルが存在する開殻構造、(b)は電荷分離を起こして E_1^- と E_2^+ が存在する閉殻構造を取る。 E_1 の電気陰性度が小さく、 E_2 の電気陰性度が大きい場合、共鳴構造における(b)の寄与が減少し(相対的に(a)の寄与が増大し)、 y は増加すると考えられる。

γ_{xxxx} の値は、ほぼ閉殻 ($y \sim 0$) である $(E_1, E_2) = (C, N), (C, P)$ の系よりも、 $y \sim 0.3$ 程度の開殻性を示した $(Si, P), (Ge, P)$ の系で増大し、 $y \sim 0.4$ 程度の開殻性を示した $(Si, N), (Ge, N)$ の系でさらに増大した。この結果は、閉殻系よりも中程度の開殻系で著しく γ が増大するという y - γ 相関と一致している。

以上のことより、本研究では、1) 高周期典型元素を含む Niecke 型の四員環化合物の開殻一重項性は含有元素の電気陰性度から定性的な説明が可能であること、2) γ_{xxxx} の値は中間的な y を示す系で増大すること、を明らかにした。置換基効果を含めた詳細な議論は当日報告する。

表 1. 各モデル系のジラジカル因子 y と第二超分極率 γ_{xxxx} の計算結果

E_1	E_2	y [-]	γ_{xxxx} [$\times 10^3$ a.u.]
C (2.55) ^a	N (3.04) ^a	0	5.9
Si (1.90) ^a	N (3.04) ^a	0.4731	57
Ge (2.01) ^a	N (3.04) ^a	0.4328	54
C (2.55) ^a	P (2.19) ^a	0.0003	3.9
Si (1.90) ^a	P (2.19) ^a	0.3420	28
Ge (2.01) ^a	P (2.19) ^a	0.2598	22

^a 括弧内は Pauling の電気陰性度

【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Chem. Phys.* **138**, 244306 (2013)
- [2] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 1007 (2007)