

1P095 tetrathiapentalene(TTP)クラスターにおける非線形光学特性の理論的研究

(阪大院理¹, 阪大院基礎工²) ○山田悟¹, 中野雅由², 岸亮平², 新田友茂², 山口兆¹

【序】レーザーの発明以降, 非線形光学(NLO)現象が観測できるようになり, NLO 応答特性の理論的・実験的研究が広く行われている. 我々は分子レベルでの三次非線形光学特性の起源である分子第二超分極率 (γ) についての理論的研究より, 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⁾. それは分極反転共鳴構造 (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あり, γ の実部が有機系では稀な負の大きな値となる, 二光子吸収断面積が増大する, などの非線形光学特性の発現が期待できる.

図 1 に示す tetrathiapentalene (TTP) は tetrathiafulvalene (TTF) などの導電性を示す有機分子の関連物質のひとつである. この TTP において, 以前われわれは電荷欠損を導入することにより SRIP 寄与が増大し負の大きな γ を持つ事を, 高精度量子化学計算より示した (図

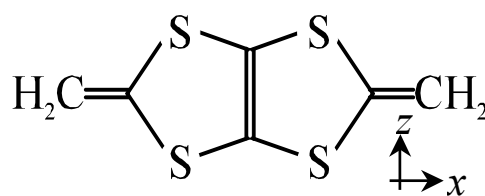


図 1 Tetrathiapentalene(TTP)とその座標

2)^{2,3)}. TTP 骨格を有する有機分子の結晶が導電性を示す場合には電荷欠損が生じている可能性は大きく, またその導電性を示す方向と負の三次非線形感受率という特異な非線形光学特性を発現する方向とは異なっており, TTP 骨格含有有機分子による結晶は導電性・非線形光学特性の二つの物性において特異な機能を持つことが期待される.

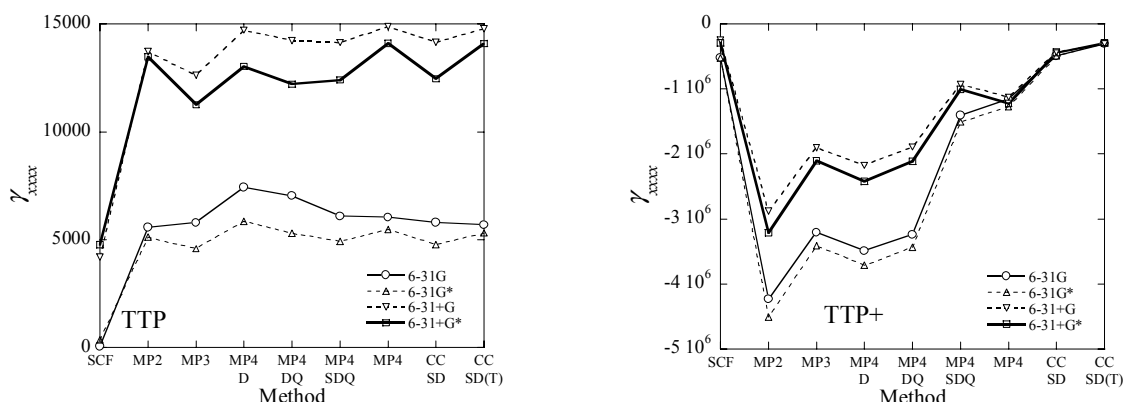


図 2. (a) TTP, (b) TTP⁺それぞれにおける γ_{xxxx} の基底関数・電子相関依存性

TTP モデル系において導電性・非線形光学特性の同時発現を念頭に置いた理論化学的研究を行なうためには, TTP クラスターにおける高精度理論化学計算が不可欠であるが, 現在の計算機能力の範囲で従来の ab initio MO 法に基づく電子相関補正の計算を実行するのは困難である. 従って, Hartree-Fock (HF) 程度の計算労力で電子相関補正を取り込める密度汎関数理論 (DFT) に基づく計算を用いる必要がある. そこで本研究では, 信頼性の高い電子相関手法の γ 値を再現するように DFT 計算における HF/DFT 交換汎関数混合パラメータのチューニングを行い, そのパラメータを用いて中性および荷電 TTP クラスターにおける γ を算出し, 電荷欠損の導入が TTP クラスター全体の三次非線形光学特性に与える影響, および TTP を基幹物質とした multi-functional 有機結晶の可能性について検討する.

【計算】超分極率の算出には有限場法を用いた。使用した基底関数系は 6-31+G*で、これは3)において十分に信頼性がおけることを確認したものである。モノマーにおける γ の算出には、ab initio MO 法に基づく電子相関手法として coupled-cluster (CC)法を、DFT については交換相関ポテンシャルに BLYP 法を元に混合パラメータを調整した一連の Hybrid DFT 法を用いた。TTP クラスタにおいては全て Hybrid DFT 法を用いて γ 値を算出した。また超分極率密度解析法⁴⁾を適用して電子の空間的な寄与の解析を行なった。全ての 量子化学計算は、Gaussian98 を用いた。

【結果】表 1 は HF, CCSD(T)及び各種 DFT 法による γ の計算結果である。New hybrid DFT と表記した手法は HF/DFT 交換汎関数混合パラメータを (0.3/0.7)にした際の計算結果であり、この時 TTP, TTP⁺とも CCSD(T)の計算結果をよく再現している。このパラメータを用いて図 3 の TTP ダイマーにおける各 γ 成分を算出した。

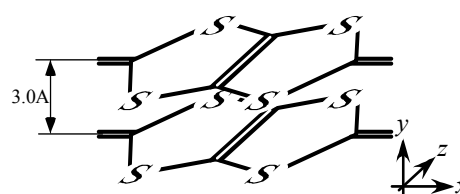


図 3 TTP ダイマーとその座標

表 2 は TTP モノマーおよびダイマーにおける γ 成分の計算結果である。ただしダイマーについては、モノマーの値と比較できるようにそれぞれの値を 2 で割ってある。電荷欠損を導入せず中性の場合は、 γ_{xxxx} および γ_{zzzz} はモノマーの値とほとんど変わらない。ただし γ_{yyyy} 成分については TTP 面間の相互作用により値が増大している。電荷欠損を導入しカチオンラジカル状態となった場合には、 γ_{xxxx} および γ_{zzzz} はモノマーにおいて中性とカチオンラジカル状態の平均値に近い値となる。しかし γ_{yyyy} 成分についてはモノマー間の相互作用により値が大きく変化している。詳細および超分極率密度解析の結果については当日発表する。

表 1. 中性およびカチオンラジカル状態における TTP の γ_{xxxx} の計算結果.

Method	TTP	TTP ⁺
HF	4800	-293800
CCSD(T)	14100	-289500
B3LYP	13700	-131900
BHandH	9600	-382700
BHandHLYP	9100	-408000
BLYP	19200	-53700
New hybrid DFT (HF/DFT=0.3/0.7)	12000	-309400

表 2. TTP モノマーおよびダイマーにおける各 γ 成分の、中性およびカチオンラジカル状態の計算結果

	中性			カチオンラジカル		
	γ_{xxxx}	γ_{yyy}	γ_{zzz}	γ_{xxxx}	γ_{yyy}	γ_{zzz}
Monomer	12000	4400	5700	-309400	2000	1900
Dimer	12500	15900	5900	-151500	-30400	3100

- 1) M. Nakano, S. Kiribayashi, S. Yamada, I. Shigemoto, and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **262**, 66 (1996).
- 2) M. Nakano, S. Yamada, and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **311**, 221 (1999).
- 3) 山田, 中野, 岸, 新田, 山口, 日本化学会第 84 春季年会, **1A6-40** (2004).
- 4) M. Nakano, S. Yamada, I. Shigemoto, and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **251**, 381 (1996).