

1P093

電荷欠損を有する分子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, 岸亮平², 中川望², 太田克², 中野雅由², 山口兆¹

【序】 レーザーの発明以降、位相のそろった強光電場を用いて非線形光学(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 (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⁾。分子が対称中心を持ち、かつ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場合、そのような系を我々は分極反転共鳴構造 (symmetric resonance structures with invertible polarization: **SRIP**) と呼んでおり、**SRIP**寄与が系の三次非線形光学特性において支配的ならば、 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NLO特性の発現が期待できる。

図1に示すモデル分子 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り、また電荷欠損を持つ場合に **SRIP** 寄与が増大し x 方向に負の大きな γ を持つ事が示されている^{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 TTP 部位において電荷欠損が生じている可能性は大きく、また導電性を示す方向と NLO 特性の発現する方向が異なるため、導電性と NLO 特性という二つの物性機能を同時持つことが期待される。

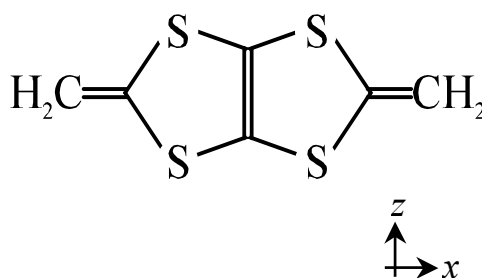


図1 Tetrathiapentalene(TTP)とその座標

昨年度の分子構造総合討論会において我々は、TTP のクラスターについて非線形光学特性の理論的研究を行ない、電荷欠損の導入による **SRIP** 寄与の増大がクラスターレベルでも負の γ を発現することを量子化学計算により示した。本年度は引き続き TTP クラスターにおける電荷欠損の導入とそのクラスター構造の変化が非線形光学特性に与える影響について考察し、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。有限場法では外部電場の周波数 $\omega=0$ 極限の静的な値しか得られないが、電子相関効果を簡便に取り入れられるという利点がある。我々のこれまでの研究から **SRIP** 寄与のある系は電子相関依存性が大きく、その NLO 特性の計算には高精度量子化学計算手法が必要であることが分かっているが、分子クラスターにおいて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、あらかじめモノマーの γ 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 γ 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て TTP クラスターにおける γ を算出した。なお DFT 交換相関ポテンシャルには BLYP 法を用いた。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。

【結果】表1は、図2に示すように TTP 分子平面が重なるように配置された TTP クラスターにおいて、そのクラスターサイズと電荷欠損の導入数を変えた場合の γ_{xxxx} 成分の計算値である。ただし dicationic 状態においては、singlet, triplet の2種類のスピン多重度それぞれについて γ 値を算出した。

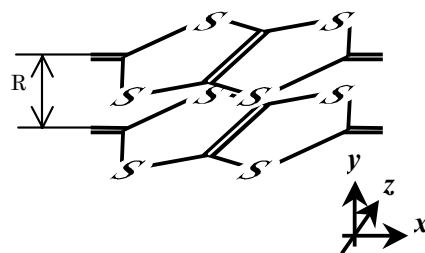


図2 TTP クラスターの配置とその座標

表1. 中性および電荷欠損を有する TTP クラスターにおける γ_{xxxx} の値 (TTP 間距離 $R=3.5\text{\AA}$)

	monomer	dimer		trimer	
neutral	12	20		25	
cationic	-310	-290		-37	
dicationic		singlet	triplet	singlet	triplet
		-49	-189	-81	-269

(Unit: 10^3 a.u.)

電荷欠損が導入された場合、表1より明らかのように TTP 単体での SRIP 寄与が増大し、その結果 γ は負の値を示す。しかしその絶対値はクラスターサイズにも電荷欠損の導入数にも比例しない。これは、 γ_{xxxx} の方向とは垂直方向になる TTP 面間の π 軌道どうしの分子間相互作用の影響⁵⁾を大きく受けたためと考えられる。図2のように TTP 面が重なるように配置されている場合この相互作用は強く働き、 γ 値の絶対値の減少方向に寄与する。そのためクラスター全体の γ 値はモノマーのものよりむしろ小さくなる。

図3は TTP dimer において分子間距離 R を変えた場合の γ_{xxxx} 値の変化をプロットしたものである。ここから分かるように、電荷欠損を導入した方が分子間相互作用の影響をより受けやすく、またスピン多重度が違う場合にはその影響の受け方も異なっている。

当日は別の配置をとったクラスターの γ 値についても触れ、超分極率密度解析を用いたより詳細な議論を行なう予定である。

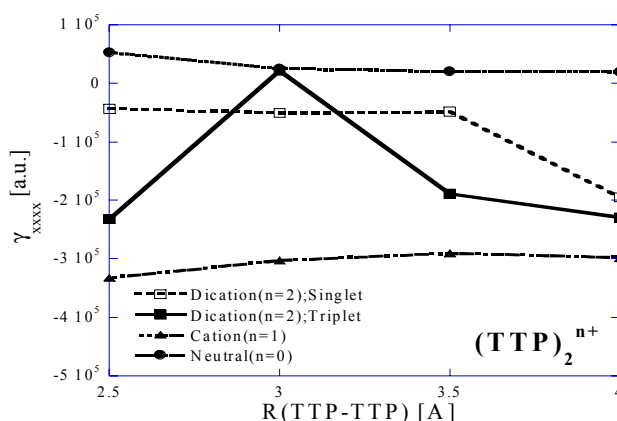


図3 TTP ダイマーにおける γ 値の面間距離依存性

- 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).
- 5) M. Nakano, S. Yamada, M. Takahata, and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4157 (2003)