

## PR0701

# 水素結合系における第一、第二超分極率の理論的研究

(阪大院基礎工) ○梅崎 慎也、竹部 晶仁、高橋 英明、古川 信一、中野 雅由

**【緒言】** 非線形光学 (Nonlinear optics ; NLO) では物質とレーザーとの相互作用により生じる様々な非線形現象を扱う。NLO 効果には波長変換、屈折率変化などがあり、それらの効果を発現する物質を NLO 物質という。特に三次の NLO 効果は、超高速光スイッチや超微細加工等の応用面で注目されている。NLO 物質としてこれまでは無機の強誘電体を用いられることが多かったが、近年、より大きな非線形性や高い修飾性をもつことから有機物質に注目が集まっている。より大きな NLO 効果を得るためには、まず第一段階として大きな超分極率をもつ分子を設計することが必要である。

水素結合は生体内の自己組織化の起源であり、また分子集合体の構造設計などに利用されている[1]。実際、二次の NLO 物質における配向制御に水素結合系は利用されてきた[2]。しかしながら、三次の NLO 特性の大きな $\pi$ 電子系からなる分子集合体に関しては、水素結合が配向制御以外に及ぼす効果はほとんど検討されていない。

そこで本研究では、 $\pi$ 電子系からなる水素結合クラスターの分極率( $\alpha$ )および、第一、第二超分極率( $\beta$ ,  $\gamma$ )を求め、水素結合の効果を解析し、水素結合を含む NLO 物質の構造-特性相関を明らかにする。

**【計算法】** モデル系としてホルムアミドの多量体 (Figure 1,  $n=1,2,3,\dots$ ) を用いた。ホルムアミドの最適化構造として Kobko らによって計算された結果[B3LYP/D95(d, p), Counterpoise 補正あり]を用いた[3]。鎖長方向の $\alpha$ 値、 $\beta$ 値および $\gamma$ 値を有限場法[HF/D95++(d,p), MP2/D95++(d,p)]によって計算した[4]。

**【結果・考察】** 有限場法によって得られた結果を Table 1 および Table 2 に示す。HF、MP2 とともに Figure 2 と Figure 3 に示すように、構成単量体数を増やすことで $\alpha$ 値、 $\gamma$ 値が増大するという傾向が得られた。MP2 レベルの単量体当たりの値について、単量体と五量体の比較から、 $\alpha$ 値は 20%程度しか増加していないのに対して、 $\gamma$ 値は 50%程度増加している。これは水素結合の効果で単量体当たりの $\gamma$ 値が増大していることを示している。また、五量体あたりで単量体当たりの $\alpha$ 値、 $\gamma$ 値はほぼ収束する傾向が見られることがわかった。他の水素結合系についての結果は当日報告する。

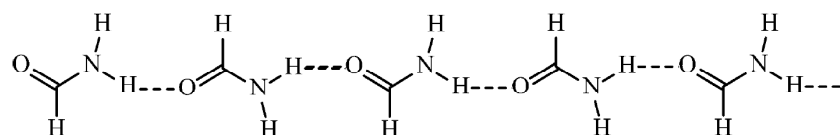


Figure 1. Pentamer of formamides [3]

Table 1.  $\alpha$  [a.u.]の計算結果

	monomer	dimer	trimer	tetramer	pentamer
HF	30	65	100	137	175
MP2	34	75	117	161	207

\*Calculated with D95++(d,p) basis sets

Table 2.  $\gamma$  [a.u.]の計算結果

	monomer	dimer	trimer	tetramer	pentamer
HF	345	497	599	643	676
MP2	737	939	1092	1137	1178

\*Calculated with D95++(d,p) basis sets

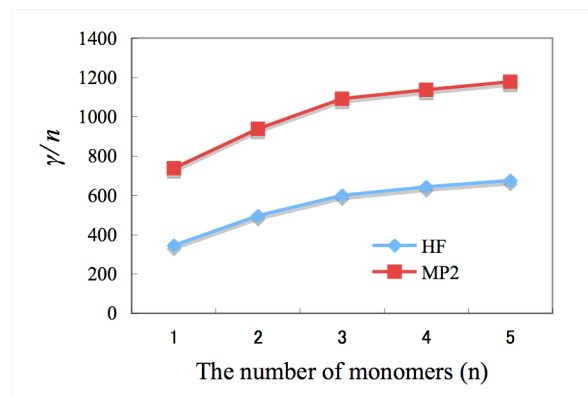
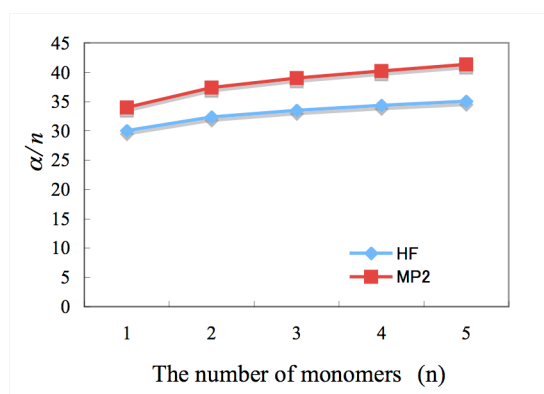


Figure 2. Relation between  $\alpha$  and the number of monomers      Figure 3. Relation between  $\gamma$  and the number of monomers

### 【参考文献】

- [1] Victoria A. Russell and Michael D. Ward, *Chem. Mater.*, **8**(1996), 1654
- [2] 季刊化学総説 No.15, 第9章(日本化学会編, 1992)
- [3] Nadya Kobko and J. J. Dannenberg. *J. Phys. Chem. A*, **107**(2003), 10389
- [4] H. D. Cohen and C. C. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, **43**(1965), S34