

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18066010

研究課題名（和文） 複合電子系の柔軟性による非線形光学物性の発現機構と分子設計

研究課題名（英文） Mechanism of nonlinear optical properties of complex molecular systems with flexible electronic structures and their molecular design

研究代表者

中野 雅由 (NAKANO MASAYOSHI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：80252568

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子状態，量子化学，非線形光学，開殻分子，超分極率，ジラジカル，量子ダイナミクス，密度汎関数法

### 1. 研究計画の概要

非線形光学効果は近い将来の大容量・超高速の光通信・情報処理技術の根幹をなす基本物質が持つべき物性として非常に重要である。超分極率は電場による電子の揺らぎやすさの高次の項に対応し、“柔らかい電子系”をもつ分子を設計すれば大きな非線形光学特性が得られると期待できる。本研究では、系内に空間的に異なるスピン相関をもつ複合電子系-開殻分子系-のもつ“柔らかい電子系”という視点から、新たに「スピン分極」を利用する開殻分子系の非線形光学効果の新しい機構（構造-特性相関）の解明と制御可能性の理論的予測を行い、大きな非線形光学物性をもつ新規物質系を提案することを目的とする。これは、スピン多重度、ジラジカル因子、荷電状態を新しい制御パラメータとして、より電子的に柔らかく、電場に対する鋭敏な応答特性が期待される荷電種を含む高スピン開殻分子やジラジカル分子系を新規非線形光学系として捉える立場である。さらに、この効果の1つである二光子吸収については、電子系と分子振動や外場との間の相互作用に起因する緩和過程が重要であるので、電子状態理論と散逸量子論を結合した新しい方法論を開発し、新規な開殻非線形光学物質系の量子設計と物性制御について研究する。

### 2. 研究の進捗状況

(1) 一重項ジラジカル系のモデル分子として、 $H_2$ 分子の解離モデル、エチレンの回転モデルについて、第二超分極率 $\gamma$ のジラジカル因子依存性について検討した。UHF計算の自

然軌道の占有数から計算したジラジカル因子 ( $0 \leq \gamma \leq 1$ ) を用い、 $\gamma$ が中間の $\gamma$ の値で極大を示すことを見出した。この増大の原因は、摂動論と状態モデルに基づいて解明された。様々なジラジカル因子をもつモデル分子系 (*p/o*-キノジメタン、イミダゾール環を含む系、フェナレニルラジカル系) においてジラジカル因子と $\gamma$ の関係を明らかにした。さらに開殻単分子系のみならずそれらのユニット分子からなる分子集合体や超分子系のNLO特性の構造-特性相関を明らかにするため、最も簡単なモデルとして、H原子からなる一重項  $H_n$  に関して原子間距離を変化させた際の $\gamma$ の（平均）ジラジカル因子依存性について検討を行った。結合交替のない場合は、小さなサイズの系は中間領域のジラジカル性の場合に $\gamma$ の極大値を示すが、鎖長の大きな系の場合には、中間領域より小さな平均ジラジカル性領域で $\gamma$ の増大を顕著に示すことが予測された。

(2) 一重項ジラジカル分子の実在モデルとして中央に複素環、両端にフェナレニルラジカルを含有する縮環化合物を検討し、中央複素環の中心原子を換えることにより中央複素環の芳香属性を調節することで全系のジラジカル因子を0から1近くの範囲でコントロールし、 $\gamma$ の大きさを一桁以上の幅で変化させることに成功した。また、両端のフェナレニル環にドナー基を導入することで双性イオン構造の寄与を増大させジラジカル性を顕著に減少させ $\gamma$ 値を制御することにも成功した。これらの結果から、ジフェナレニル化合物の化学修飾によるジラジカル性

の制御とそれに基づく $\gamma$ の制御の見通しがたった。これら中間ジラジカル性をもつ系の非線形光学応答を精度よく計算できる方法として、スピントリプル法に基づく有限場法を行い、高精度電子相関手法との比較からその高信頼性と大規模系への適用性の高さを明らかにした。ジラジカル系の非線形光学特性のジラジカル因子依存性と磁気的特性依存性を明らかにするため、2電子2軌道系のvalence CI法を行い、 $\gamma$ の解析式を導出し、ジラジカル因子との関係の起源を明らかにした。その結果、基底状態の磁気的相互作用(有効交換積分 $J$ )との関係も明らかになり、さらなる $\gamma$ の増大を与える新領域(基底状態で強磁性的相互作用をもつ系の中間ジラジカル性を示す励起一重項状態)の存在を理論的に予測した。

(3) 新しい開殻一重項分子系として金属含有系の一つである遷移金属 $\sigma$ -セミキノネート錯体を含む新しいジラジカル分子骨格の提案と探索を行った。これらの系は、従来、閉殻構造で取り扱われてきたが、近年、開殻一重項状態をもつものが理論的に予測され、その電子構造が明らかになりつつある。我々は、Ni核の系の配位子を様々に変化させ、そのジラジカル因子を制御できることを見出し、その機構解明を行った。様々なジラジカル性をもつこれらの系の $\gamma$ を計算し、中間ジラジカル性において閉殻および完全開殻系に比べて顕著な増大(一桁~二桁)を示すことを見出した。さらに金属核を変えたものについても検討を開始している。ジフェナレニルジラジカル分子からなる一次元分子集合体もモデルとして二量体や三量体における分子間相互作用の平均ジラジカル因子やNLO物性への効果の解明を行い、閉殻系からなる集合体に比べて、相互作用によるモノマーあたりの $\gamma$ の増大率が大きくなることを予測した。現在、遷移金属 $\sigma$ -セミキノネート錯体のクラスターについても検討を開始している。Ab initio MOを用いた量子マスター方程式法に基づいて外部電場に対する動的応答特性を求めめる方法論の定式化を行い、短鎖の通常ポリエン、ドナー/アクセプター置換ポリエン、荷電ソリトン鎖、中性ソリトン鎖について動的分極率とその動的な電子-ホールの空間分布の変化を明らかにした。この方法は、(超)分極率密度解析の動的描像を与え、静的な応答量だけでなく、共鳴領域も含めた動的応答量にも適用でき、また寄与を軌道分解することも可能であるので、今後、開殻系への拡張、超分極率への適用等も含めて開発を行う予定である。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。[理由]当初の目的である「スピントリプル」を利用する開殻分子系の非線形光学効果の新しい機構の

解明を行い、大きな非線形光学物性を与えることと予測される新物質系の提案を行えたから。

### 4. 今後の研究の推進方策

さらなる開殻分子系およびその集合体について構造-特性相関及び設計指針を解明する。開発した開殻分子系の動的な非線形光学物性の計算法の適用を行い、方法論の信頼性や開殻分子系の動的応答特性の解明を進める。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 33 件)

[1] M. Nakano (1 番目), R. Kishi (5 番目) 他 9 名, Second hyperpolarizabilities of poly- cyclic aromatic hydrocarbons involving phenalenyl radical units, Chem. Phys. Lett. 418, 142-147 (2006) 査読有.

[2] M. Nakano (1 番目), R. Kishi (2 番目) 他 7 名, Relationship between Third-Order Nonlinear Optical Properties and Magnetic Interactions in Open-Shell Systems: A New Paradigm for Nonlinear Optics, Phys. Rev. Lett. 99, 033001 (2007) 査読有.

[3] M. Nakano (1 番目), R. Kishi (3 番目) 他 11 名, Intermolecular interaction effects on the second hyperpolarizability of open-shell singlet diphenalenyl radical dimer, Chem. Phys. Lett. 454, 97-104 (2008) 査読有.

[学会発表] (計 151 件)

[1] M. Nakano, Theoretical Study on the Second hyperpolarizabilities of Diphenalenyl Radical Systems, ICCMSE 2006, invited talk, Hotel Panorama, Crete, Greece, Oct. 31 (2006).

[2] M. Nakano, Third-Order Nonlinear Optical Properties of Open-Shell Systems: Diradical Character and Spin State Dependences, ICCMSE 2008, highlighted keynote lecture, Hotel Belvedere Imperial, Crete, Greece, Sep. 26 (2008).

[図書] (計 2 件)

[1] M. Nakano, Atoms, Molecules and clusters in electric fields, theoretical approaches to the calculation of electric polarizability, ed. by George Maroulis, Series in Computational, Numerical and Mathematical Methods in Sciences and Engineering, Vol. 1, pp.679; Chapter 10, Third-order nonlinear optical properties of open-shell and/or charged molecular systems, pp.337-404 (Imperial College Press, 2006).

[その他]

[1] International Conference of Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE) 2007, Research Excellence Award, European Society of Computational Methods in Science and Engineering (ECMSE), Sep. 27 (2007). <http://www.iccmse.org/ICCMSE2008/index.htm>