

## 二国間交流事業 共同研究報告書

平成23年 5月17日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

共同研究代表者所属・部局 大阪大学・大学院基礎工学研究科

職・氏名 教授・中野 雅由  
(ふりがな) なかの まさよし

1. 事業名 相手国(ベルギー)との共同研究 振興会対応機関 ( FNRS )

2. 研究課題名 量子化学的アプローチによる開殻分子系の非線形光学物性の理論研究

3. 全採用期間

平成21年9月1日 ~ 平成23年4月30日 ( 1年8ヶ月 )

4. 研究経費総額

(1) 本事業により交付された研究経費総額 5000 千円

初年度経費 2500 千円、 2年度経費 2500 千円、 3年度経費 0 千円

(2) 本事業による経費以外の国内研究経費総額 1000 千円

5. 研究組織

(1) 日本側参加者

氏名 (ふりがな)	所属・職名	研究協力テーマ
なかのまさよし 中野雅由	大阪大学・教授	開殻分子系の電子・磁気・光学応答物性の理論・計算法開発全般
たかはしひであき 高橋英明	大阪大学・准教授 (現 東北大学・准教授)	凝縮相の電子状態の理論・計算
きしりょうへい 岸亮平	大阪大学・助教	開殻系の非線形光学物性計算の方法論
ふくいひとし 福井仁之	大阪大学・博士後期課程学生	金属含有開殻系の非線形光学物性
みなみたくや 南拓也	大阪大学・博士後期課程学生	スピン射影法の開発・評価、電場印加効果
よねたきょうへい 米田京平	大阪大学・博士前期課程学生	ナノグラフェンの電子・非線形光学物性
もとむらしゅうと 元村脩人	大阪大学・博士前期課程学生	縮環共役分子の芳香族性・非線形光学物性

(2) 相手国側研究代表者

所属・職名・氏名 Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix (FUNDP)・Professor・Benoît Champagne

(3) 相手国参加者（代表者の氏名の前に○印を付すこと）

氏名	所属・職名（国名）	研究協力テーマ
○Benoît Champagne	FUNDP・Professor（ベルギー）	電子・振動スペクトルの理論・計算全般
Edith Botek	FUNDP・PostDoc（ベルギー）	非線形光学・磁気物性
Marc de Wergifosse	FUNDP・Ph.D. student（ベルギー）	非線形光学物性の基底関数依存性
Raphaël Carion	FUNDP・Ph.D. student（ベルギー）	芳香族性と磁氣的物性の計算・解析法開発
Vincent Liégeois	FUNDP・PostDoc（ベルギー）	電子・振動スペクトルの理論・計算

## 6. 研究概要（研究の目的・内容・成果等の概要を簡潔に記載してください。）

【研究の目的と内容】分子および分子集合体などナノサイズ物質の非線形光学物性は、将来のフォトニクスやオプトエレクトロニクスへの応用の観点から近年、化学、物理双方の領域において物質の設計、合成、測定など理論的、実験的な研究が集中的に推進されてきた。特に基底状態だけでなく励起状態が関係するこれらの物性は、量子化学の理論や計算法の発展とともに、その予測の信頼性が高まり、機構の解明が急速に進展している。本研究では、ベルギーの Champagne グループとの共同研究を通して、従来から検討されてきた閉殻分子系ではなく、開殻分子からなる超分子および分子集合体の非線形光学特性について、量子化学的アプローチを用いて、開殻の程度を表す開殻因子や荷電・スピン状態に対する依存性を解明し、化学的物理的修飾によるこれらの因子の制御についても解明する。具体的には、1) これまで、単分子で検討してきたフェナレニルラジカル骨格をもつ開殻分子系からなる集合体や超分子構造をもつ系、2) 近年、一部の系で一重項開殻分子系であることが判明した有限サイズのナノグラフェン系、に関して、開殻因子、スピン状態、荷電状態、の変化に対する非線形光学物性の依存性の解明、と物理的摂動（例えば電磁場の印加）／化学的修飾によるこれらの因子の制御法の確立、を目的とする。

### 【成果】

(1) ジフェナレニル化合物を含む複数の開殻共役分子に関して、Broken Symmetry スキームによる長距離補正交換汎関数を用いた密度汎関数法 (LC-DFT 法) による非線形光学物性 (第二超分極率  $\gamma$ ) の計算を行い、従来のハイブリッド型 DFT 法 (UB3LYP 法、BHandHLYP 法など) や *ab initio* MO 法に基づく電子相関手法を適用した結果との比較を行った。開殻共役分子系の  $\gamma$  については、LC-DFT 法は、従来の高精度計算の結果を良く再現し、今後ターゲットとするサイズの大きな開殻分子系の非線形光学応答の信頼できる計算法となることが判明し、また、*p*-キノジメタンモデル等を用いて、開殻分子系の応答量を広いジラジカル因子領域で信頼性高く算出できる領域分割パラメータを見出した。

(2) 正方形型、三角形型、六角形型のナノグラフェンについて  $\gamma$  のスピン分極やジラジカル因子依存性を検討し、 $\gamma$  に対するエッジ形状の効果を明らかにできた。すなわち、スピン分極解を与える zigzag 端をもつ系の  $\gamma$  が、閉殻系の armchair 端をもつ系に比べて、中間ジラジカル性に起因する顕著な  $\gamma$  の増大を示した。さらに、三角形グラフェンナノフレークユニットからなる一次元ナノ構造体について開殻性と  $\gamma$  を検討した。接続様式としてすべて同じ向き (NAL) と交互 (AL) に接続したものを比較し、一重項状態の AL が NAL に比べて著しい値の増大とサイズ依存性を示すことを見出し (N = 10 で 30 倍以上の増大)、この原因がジラジカル性の変化にあることを明らかにした。これは、グラフェンを基礎とした開殻分子系に基づく新たな非線形光学物質の設計指針を与えると期待できる。

(3) 反芳香属性を示す Dicyclopenta-fused acene (DPA) 系および対照系として芳香属性を示すポリアセン (PA) 系の開殻因子と長軸方向の  $\gamma$  の関係について考察した。この結果、DPA 系は、長軸方向のサイズ (環数 N で表す) が増大するにつれて、両端の 5 員環でのスピン分極に起因するジラジカル因子が増大し、またその方向の第二超分極率  $\gamma$  も著しい増大を示すことが明らかになった。また、これらの芳香属性／反芳香属性の変化を NICS や磁化率を指標として検討し、反芳香属性-開殻性- $\gamma$  の相関を初めて明らかにした。この結果より、芳香属性／反芳香属性を制御因子とする  $\gamma$  の新しい設計指針を与えた。

(4) 中間ジラジカル性を有するジフェナレニル化合物に対する外部静電場印加効果を調べ、実在分子である IDPL について、LC-UDFT 法を用いて  $\gamma$  の計算を行い、無電場時の  $10^4$  倍に達する電場誘起増大を予測した。また、同様にドナー／アクセプター置換基導入による増大も見出した。従来の閉殻系をはるかに凌駕する増大であり、開殻 NLO 系の優位性と外場制御の可能性を示すものとして期待できる。