

(阪大院基礎工)○中川望・岸亮平・太田克・高橋英明・古川信一・中野雅由

【序】近年、応答時間の速さと化学的修飾の容易さから、有機非線形光学材料が注目を集めており、理論・実験両面から盛んに研究されている。このような有機材料は通常、分子性結晶として利用されるが、その非線形光学 (NLO) 特性は、構成分子のNLO特性を反映するため、第一段階として分子レベルでのNLO特性を解析し、大きなNLO特性を持つ分子の設計指針を提案することが重要である。光メモリをはじめとするフォトニックデバイスなど様々な応用が期待される三次NLO効果については、その起源となる第二超分極率 $\gamma$ について、これまで多くの設計指針が提案されてきた。しかし、これまで対象とされてきた系の多くは閉殻分子系であり、開殻分子系については殆ど検討されていない[1]。

Nitronyl Nitroxide Radical (図1) は、Nitroxide Radicalを含む対称構造をもつ分子で、分極反転共鳴構造 (symmetric resonance structures with invertible polarization: SRIP) をとる系として特異なNLO特性を持つことが提案されている[2]。図2にNitronyl Nitroxide RadicalのSRIPを示す。SRIPとは図2のように、2つの分極構造が互いに逆方向の分極を持ち、それらが共鳴している構造をいう。この構造が基底状態に大きく寄与する系の $\gamma$ は、大きな電子相関依存性を示し、分子構造や電子状態のわずかな変化に対しても著しい変化を示すことが報告されている。また、非共鳴領域で通常では稀な負の $\gamma$ を示す傾向があることも報告されている[2]。Nitronyl Nitroxide Radicalに対しても、有限場法 (Finite Field method) を用いた研究から、静的 $\gamma$ が負の値を示すことが予測されている[3]。一方で、実験結果[4]と直接に対応する動的 $\gamma$ に関する研究はまだ行われていない。

そこで、本研究では Nitronyl Nitroxide Radical について励起状態に関する諸量 (励起エネルギー、遷移モーメント) を量子化学計算により求め、時間依存摂動論[5]および非摂動論的超分極率の算出法[6]を用いて動的 $\gamma$ を算出した。さらに、仮想遷移過程に基づいた解析を行い開殻分子系の $\gamma$ の構造-特性相関について議論した。

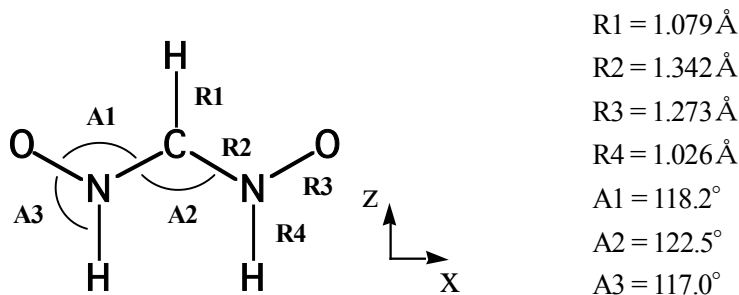


図1. Nitronyl Nitroxide Radical の最適化構造 (UB3LYP/6-311G\*により計算) とその座標

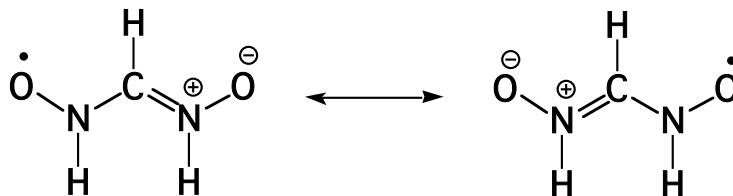


図2. Nitronyl Nitroxide Radical の分極反転共鳴構造 (SRIP)

【理論】 電場に関する4次の時間依存摂動論により静的 $\gamma$ の式は以下のように表される[7]。

$$\gamma = \sum_{n=1} \frac{(\mu_{n0})^2(\mu_{nn})^2}{E_{n0}^3} - \sum_{n=1} \frac{(\mu_{n0})^4}{E_{n0}^3} + \sum_{\substack{m,n=1 \\ (m \neq n)}} \frac{(\mu_{n0})^2(\mu_{mn})^2}{E_{n0}^2 E_{m0}} \quad (1)$$

ここで、右辺第一項、第三項は $\gamma$ に対して正に寄与する仮想遷移過程に、第二項は負に寄与する仮想遷移過程にそれぞれ対応する。 $\mu_{n0}$ は励起状態( $n$ )と基底状態(0)間の遷移モーメント、 $\mu_{mn}$ は励起状態( $m-n$ )間の遷移モーメント、 $\mu_{nn}$ は励起状態( $n$ )と基底状態(0)における双極子モーメントの差、 $E_{n0}$ は状態( $n$ )の励起エネルギーを示す。ここで、対称分子においては $\mu_{mn} = 0$ となる。基底状態(0)と2つの励起状態( $n$ および $m$ )の3状態を考慮する場合、 $\gamma$ が負となるのは次のような条件を満たす場合である。

$$\left( \frac{\mu_{n0}}{\mu_{mn}} \right)^2 > \frac{E_{n0}}{E_{mn}} \quad (2)$$

【計算】 Nitronyl Nitroxide Radical の構造最適化は、Gaussian03 を用いて UB3LYP/6-311G\*により行った。構造最適化以外の量子化学計算には GAMESS を用いた。ROHF 法を用いて計算した分子軌道をもとに CAS 空間を定め、CAS-CI 法により基底および励起状態間の励起エネルギー、遷移モーメントを算出した。これらの量を用いて、時間依存摂動論および非摂動論的超分極率の算出法により第二超分極率 $\gamma(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$ を求めた。なお、電子状態の計算においては基底関数として、6-31G\*+ $p$  および 6-31G\*+ $pd$ を用いた(表1に使用した diffuse 関数の指数パラメータを示す)。

表1. diffuse 関数の指数パラメータ

	C	N	O
$\xi_p, \xi_d$	0.0523	0.0582	0.0719

【結果】 図1に UB3LYP/6-311G\*による最適化構造を示す。この構造をもとに計算した $\gamma(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$ の CAS 空間サイズ依存性を検討した。さらに、 $\gamma$ に対して寄与が大きい仮想遷移過程を抽出し、それに含まれる状態を解析することにより、Nitronyl Nitroxide Radical の $\gamma$ の構造-特性相関について議論した。詳細は当日発表する。

#### 【参考文献】

- [1] (a) M. Nakano, T. Nitta, K. Yamaguchi, B. Champagne, E. Botek, *J. Phys. Chem. A.*, **108** (2004) 4105; (b) M. Nakano, R. Kishi, T. Nitta, T. Kubo, K. Nakasuji, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek, K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A.*, **109** (2005) 885
- [2] M. Nakano, S. Kiribayashi, S. Yamada, I. Shigemoto, and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **262** (1996) 66.
- [3] M. Nakano, S. Yamada, and K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, (1998) 845.
- [4] K. Kamada, K. Ohta, J. Nakamura, S. Yamada, M. Nakano, and K. Yamaguchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci.* **315** (1998) 117
- [5] (a) J. Orr, J.F. Ward, *Mol. Phys.* **20** (1971) 513; (b) H. Fujita, M. Nakano, M. Takahata, and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **358** (2002) 435
- [6] (a) M. Nakano and K. Yamaguchi, *Phys. Rev. A.* **50** (1994) 2989; (b) M. Nakano, K. Yamaguchi, *Advances in Multi-photon Processes and Spectroscopy*, vol. 15 (World Scientific, 2003) pp.1.
- [7] (a) M. Nakano and K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **206** (1993) 285; (b) M. Nakano, I. Shigemoto, S. Yamada, and K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 4175