

平成21年5月1日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2009

課題番号：18350007

研究課題名（和文） 開殻分子系の非線形光学効果の機構解明と物質設計への展開

研究課題名（英文） Investigation of mechanism of nonlinear optical properties of open-shell molecular systems and its application to 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，開殻分子，非線形光学，量子マスター方程式，ジラジカル，スピン，密度汎関数法

## 1. 研究計画の概要

非線形光学現象は近い将来の大容量・超高速の光通信や光情報処理技術の根幹をなす基本物質が持つべき特性として非常に重要であり、近年、優れた非線形光学効果をもつ物質系の分子レベルからの機構解明やそれに基づいたラショナルデザインが盛んに行われるようになってきた。我々は、世界に先駆けて開殻系の三次非線形光学効果（第二超分極率 $\gamma$ ）の理論化学計算による解明を行い、開殻分子系からなる新規非線形光学物質の設計への道を開いたが、その複雑な電子状態や鋭敏な応答特性に起因する高精度大規模理論計算の必要性や合成／測定の実験の困難さから、その優れた特性発現の可能性にも関わらず、その特性や機構解明は殆ど未開拓とあってよい状況であった。このような状況下で、我々は、スピン分極を利用する全く新しい視点から開殻分子系の非線形光学効果の制御可能性を理論的に予測し、それらのモデル系を提案した。これは、(a) スピン状態（スピン多重度）、(b) 開殻一重項（ジラジカル）におけるジラジカル因子、を新しい制御パラメータとして、磁気的特性を備えた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。ジラジカル因子とは、開殻の程度を表し（0が閉殻、1が完全に開殻をあらわす0以上1以下の数値）、量子化学計算により定義できる指標である。

本研究は、実験と理論計算の専門家の共同による体制で遂行し、以下のような分担を行った。

(A) 開殻分子系の非線形光学効果の理論および高精度理論化学計算による機構解明と新規設計指針の提案（中野）

(B) (A)で提案されたモデル系の合成（久保）

(C) 合成された分子系の非線形光学特性の測定（鎌田）

これらの中で成果を互いにフィードバックすることにより、新規開殻分子系の機構解明、開殻非線形光学物質の新規構造－特性相関の構築、それに基づく実在分子系の設計と合成およびその機能評価を行うことが可能となり、全く新しい開殻非線形光学物質の領域を切り開くことが可能となると期待できる。

## 2. 研究の進捗状況

(1) 一重項開殻ラジカル系のモデルである $H_2$ 分子の解離について、full-CI法に基づく時間摂動論による解析を行い、遷移モーメント、励起エネルギーの変化とジラジカル因子との関係を明らかにした。その結果、基底状態のジラジカル性が增大するにつれて、第二励起状態のイオン性が増大し、そのため基底－第一励起状態間の遷移モーメントが減少し、一方、第一－第二励起状態間の遷移モーメントが増大すること、第一、第二励起エネルギーが減少することが $\gamma$ のジラジカル依存性の主要原因であることが判明した。

(2) モデル分子の *p*-キノジメタン等の荷電中性一重項ジラジカル系の $\gamma$ の高精度量子化学計算および密度汎関数法による計算を通して、UBHandHLYP法、スピン射影UMP2法などが実在開殻系に適用可能な信頼でき

る方法であることがわかった。

(3) 実在／新規のモデル分子として、フェナレニルラジカルユニットを含む縮環系および $\pi$ 共役架橋を含む系などを用い、中央縮環の芳香属性、リンカーの接続部位などによりジラジカル因子の制御が可能になることを予測した。計算の結果、ジラジカル因子が小さい場合（閉殻）および大きな完全開殻系では $\gamma$ の値は著しく減少し、中間ジラジカル性の場合に極大をもつことが示された。また、これらの中間ジラジカル性をもつ系の $\gamma$ のスピ多重度依存性を調べたところ、三重項状態は一重項状態に比べ著しく $\gamma$ が減少することが判明した。

(4) 実験では、ジラジカル性が50%と見積もられる新規のフェナレニル環を含む非局在化一重項ビラジカル種の合成と単離に成功した。測定では、ジフェニルフェナレニル化合物BPPEとほぼ同じサイズの閉殻のBPYEの二光子吸収断面積スペクトルの測定を行った。測定の結果、BPPEは820nm付近で2000GMを越える値を示したのに対し、BPYEはそれよりも短波長である600nm-750nmで700-250GMであり、開殻系でより強い二光子吸収が得られた。

(5) フェナレニルラジカル分子のクラスター（一次元slipped stack集合体）のモデルとして二量体、三量体のUBHandHLYP法を用いた有限場法を適用し、モノマーあたりの第二超分極率 $\gamma$ の値のサイズ依存性および平均ジラジカル因子依存性を検討した。実験からフェナレニル環の面間距離が小さくなるが、これは互いに逆方向きの不対電子間に共有結合的な相互作用が生じることに起因することが明らかになった。それに伴い、分子間にわたる $\pi$ 電子共役の拡張傾向が見られ、電場誘起による分子間電荷移動が引き起こされると予測される。実際に、モノマーあたりの $\gamma$ の孤立分子の値に対する増大率は、閉殻二量体系に比べて著しく大きいことが予測された。中間ジラジカル性をもつ分子からなる集合体は、閉殻分子系からなるそれに比べて非線形光学材料設計の視点からも優位であることが示唆される。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

（理由）全く新しい非線形光学物質として開殻分子系を理論的に見出し、その機構を解明に成功した。また、量子化学計算により、モデル分子系の非線形光学物性を予測し、実在可能な開殻分子系の理論設計を行い、分担者の実験家と協力し、その合成および非線形光学物性の測定を行った。その結果、世界最大級の非線形光学物性（二光子吸収断面積）が得られ、我々の理論設計指針の妥当性が確かめられるとともに、従来の閉殻分子系を凌ぐ特性を示す新しい非線形光学物質の研究領

域が切り開かれたため。

### 4. 今後の研究の推進方策

研究の進行につれて、数多くの種類の開殻分子系からなる新しい非線形光学物質群が存在することが明らかになったため、これらの量子化学計算による機構解明や機能予測をもとに化学修飾や物理的擾動効果、スピン状態や荷電状態など他の制御因子依存性の解明のためさらに拡張した研究の必要性が生じ、最終年度前年度申請を行った。

### 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40件）

[1] T. Kubo (1番目), M. Nakano (5番目) 他8名, Singlet Biradical Character of Phenalenyl-based Kekulé Hydrocarbon with Naphthoquinoid Structure. *Org. Lett.*, 9, 81-84 (2007) 査読有.

[3] M. Nakano (1番目), T. Kubo (5番目), K. Kamada (6番目), 他6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] K. Kamada (1番目), T. Kubo (3番目), M. Nakano (11番目) 他8名, Strong two-photon absorption of singlet diradical hydrocarbons, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 3544-3546 (2007) 査読有.

〔学会発表〕（計193件）

[1] K. Kamada, K. Ohta, Advances in the structure-property relationship of molecular two-photon materials: possibilities of the electronic open-shell species, International Workshop on Emerging Materials & Active Polymer Patterning, invited, Seoul, Korea, Nov. 20 (2008).

[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).

[3] 久保 孝史, フェナレニルを基盤とする非局在型シングレットビラジカルの物性と機能性, 日本化学会第88春季年会, 特別企画講演 5S8-05, 立教大学, Mar. 30 (2008).

〔図書〕（計2件）

〔その他〕

[1] M. Nakano, Research Excellence Award, International Conference of Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE) 2007, European Society of Computational Methods in Science and Engineering, Sep. 27 (2007).

<http://www.iccmse.org/ICCMSE2008/index.htm>