

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25248007

研究課題名(和文) マルチラジカル性を有する開殻超分子系の光磁気機能物質の創成

研究課題名(英文) Creation of open-shell supramolecular optical and magnetic functional materials with multiradical character

研究代表者

中野 雅由 (NAKANO, Masayoshi)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：80252568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,900,000円

研究成果の概要(和文)：開殻性をもつナノサイズ分子性物質の光磁気機能と構造・電子状態との相関の解明と新奇光磁気機能物質の創成を目指し、理論-合成-測定分野の協力の下、研究を推進し、(1)マルチラジカル性を持つ集合系の光応答の原理解明、開殻性・非対称電荷移動性・スピン状態を制御因子とした様々な開殻集合系の理論設計とNLO物性の理論予測(理論)、(2)フェナレニル分子系からなる積層型集合系の創製(合成)、(3)開殻性に起因する強い分子間相互作用をもつジフェナレニル結晶の二光子吸収の測定と顕著なNLO物性増大の発見と理論予測の実証(測定)を行い、理論先導型のナノサイズ開殻分子性物質の光磁気機能の研究分野の開拓に成功した。

研究成果の概要(英文)：We elucidated the correlation between the nonlinear optical (NLO) and magnetic response functions, the structure and electronic states of nano-sized molecular substances having open-shell nature and created novel NLO substances by conducting research under the cooperation of the theory-synthesis-measurement fields: (1) theoretical design of various open-shell aggregates with tuning open-shell nature, asymmetric charge and spin states as control factors, and theoretical prediction of their NLO properties; (2) creation of stacked aggregate systems composed of phenalenyl molecules; (3) measurement of two-photon absorption of diphenalenyl crystals with strong intermolecular interaction caused by open-shell nature and significant NLO. We succeeded in pioneering the field of novel NLO response functions of theoretically-driven nano-sized open-shell molecular substances by discovering the remarkable increase and controllability in their functions and confirming the theoretical prediction.

研究分野：量子化学、理論化学

キーワード：開殻分子 非線形光学 マルチラジカル 超分子 分子集合系 スピン 非対称 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初は、開殻分子系の物性として、磁性のみならずその特異な導電性や光学特性等の電子物性が明らかになり、その起源の解明と将来の超高速光スイッチや大容量記憶装置などの光磁気機能ナノデバイスへの応用の観点から、化学、物理双方およびその学際領域において、国内外で理論的・実験的研究が集中的に開始され始めた時期であった。我々は、H18-H20の基盤研究(B)において、世界に先駆けて、開殻一重項分子系の三次非線形光学(NLO)物性(分子レベルでは第二超分極率 γ で記述)が開殻性(結合の弱さや電子相関を表す)の化学指標である開殻因子(ジラジカル因子)に強く依存し、中間のジラジカル因子をもつ系が従来の閉殻分子系に比べて著しく大きな γ 値を示すことを理論的に明らかにし、高精度量子化学計算の結果をもとに、分担者の久保らにより合成されたフェナレニル基をラジカル核とする安定一重項ジラジカル化合物であるジフェナレニル分子系が中間ジラジカル性を持ち、大きな γ 値をもつことを予測した。これに基づき、分担者の鎌田らにより二光子吸収特性(三次非線形光学特性の一つ)が測定され、この開殻分子種が純粋有機化合物において世界最大級の二光子吸収特性を示すことを見出した。これより、我々の理論の妥当性が実証され、「開殻分子系の非線形光学」という新領域を切り開いた。これらの成果に基づきH21-H24年度に実施された基盤研究(B)においては、開殻分子種の拡大を目指して、フェナレニル基含有の他の分子種、グラフェン類を含む縮環共役系、遷移金属含有系、などのモデル及び実在開殻分子系を考慮し、また荷電・スピン状態に対する三次非線形光学特性の依存性についても研究を展開した。さらに、理論的にしか見積もることのできなかつたジラジカル因子を実験の結果から決定する方法を世界で初めて提案した。以上の成果は、一重項ジラジカル電子構造を通して化学結合の本質的理解に迫ると言う化学の最も根源的な研究テーマの一つとしての理学的な側面と、開殻性に基づく全く新しい光磁気機能物質の提案と設計指針の確立と言う応用的な側面を合わせ持ち、開殻分子機能材料分野の研究の先駆けとなった。これらの成果は、従来、閉殻系について検討されてきた基底・励起状態に関する諸物性量の構造-特性相関を開殻系に基づいて新構築しうる可能性を示唆するもので、その波及効果は基礎から応用まで幅広い。しかし、これら開殻ユニットからなる分子集合体や高分子を含む「開殻超分子系(開殻ナノ構造体)」は複数の開殻部位を持つマルチラジカル系であり、その多重開殻因子と光磁気物性との相関は、より豊かな科学的内容を含むことが期待される。実際に、我々の基盤研究(B)の成果から、多重開殻因子とNLO物性の間に興味深い関係が示唆されていたが、その相関は理論的・実験

的に未解明な状況にあり、また分子集合体におけるサイズや荷電・スピン状態、外部物理的・化学的摂動が開殻性や物性に与える効果については未解明のテーマが数多く存在している状況であった。また、置換基導入や外部静電場印加により実現される非対称電子分布をもつ実在開殻系の特性やS, P, Si, Ge等の高周期典型元素を含有する化合物群の開殻性と非線形光学応答物性の相関についても殆ど検討されたことはなかった。このような状況下で、マルチラジカル系を含むモデル及び実在開殻系について、構成元素の種類・幾何構造・環境効果等と系の多重開殻因子との相関の解明や、それに基づく新規機能性の発現と制御について研究を推進することは、学術的にも応用的にも普遍的かつ波及効果の大きな成果に繋がると期待された。実験サイドでも、理論研究から得られる予測を実証するための開殻分子系の合成や結晶場中での開殻分子系のNLO特性の精密測定など、挑戦的なテーマが明確になってきた状況にあった。

2. 研究の目的

近年、開殻性を有するナノサイズ分子性物質は、磁性だけでなく、従来の閉殻系を凌駕する導電性や光学特性等を示す可能性が指摘され、その機構解明や物質設計が将来のフォトニクスやスピントロニクスに向けた機能物質創製の観点から、非常に注目されている。我々は以前の研究において、ジラジカル系と三次非線形光学(NLO)物性の相関について解明し、主に開殻性を有する縮環炭化水素系について荷電・スピン状態の効果の検討を行った。本研究では、これらの成果に基づき、(I)複数の開殻部位をもつマルチラジカル超分子系について、多重開殻因子とNLO物性の相関とそれらのサイズ依存性、スピン状態依存性の解明、(II)化学修飾・外場印加等による非対称電荷分布を持つ開殻分子系のNLO物性の解明、(III)開殻分子系のNLO物性に関する環境効果と動的応答特性(周波数依存NLO物性、多光子吸収等)の解明、に焦点を絞り研究を推進する。対象とする開殻系は(a)フェナレニル環を有する開殻超分子系、(b)反芳香族性をもつ縮環共役系、(c)多核金属錯体系、(d)高周期典型元素含有系等である。理論-合成-測定三分野の密接な協力のもと、開殻超分子系の光応答理論の確立と優れた光磁気物性を有する新開殻物質の創成を目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、

- (A) 開殻分子系の基底状態及び励起状態の理論化学による解析とそれに基づく新奇非線形光学物質の理論構築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) の設計指針を基にした開殻分子系や開殻分子集合系の合成 (久保)
- (C) 合成された分子や集合系の光学物性の測定 (鎌田)

の 3 つの部分から構成される。具体的には、以下の 3 つのテーマについて理論-実験の協力体制のもと研究を進める。

- (I) 複数の開殻部位をもつマルチラジカル超分子系について、多重開殻因子と NLO 物性の相関とそれらのサイズ依存性、スピン状態依存性の解明
- (II) 化学修飾・外場印加等による非対称電荷分布を持つ開殻分子系の NLO 物性の解明
- (III) 開殻分子系の NLO 物性に関する分子間相互作用等による環境効果と動的光応答特性の解明

これらに基づいて、開殻超分子系の多重開殻因子に基づく新規光磁気機能物質の設計指針を確立し、新奇の開殻超分子系の合成と結晶の作製を行い、それらの機能の測定と評価を行なう。

(I) に関しては、開殻分子系が積層した 1 次元開殻分子集合系について分子間距離や集合系のサイズ、スピン状態の変化に対する系の開殻性 (多重ラジカル因子により記述される) の変化を検討し、それが非線形光学物性に及ぼす効果を解明する。この結果に基づき、マルチラジカル超分子系の電子状態と光学応答特性との相関を解明し、開殻分子集合系の非線形光学応答物質としての設計指針を構築する。また、スピン状態依存性に関しては、開殻因子の異なる系についてスピン状態を変換させたときの励起状態や非線形光学物性に与える影響を検討し、新たな制御因子としてスピン状態 (スピン多重度) の効果を解明する。また、以前より開殻性と芳香族性の関係が議論されているが、これらの定量的かつ空間的な寄与での比較検討を行うことのできる解析方法の構築と幾つかの系についての高精度量子化学計算の結果をもとに検討し、両者の相関を詳細に明らかにする。この結果より、芳香族性に基づく非線形光学分子の設計指針を提案する。

(II) では、非対称電荷分布と開殻性を併せ持つ系の電子状態の特徴や光物性の機構解明のため、非対称 2 サイトモデルを構築し、その解析を通して、これらの系の特性を支配している因子を明らかにする。これに基づいた新しい非線形光学物性発現の領域の提案とその具体的な分子系を設計し、高精度量子化学計算を用いて検証する。非対称性を付与する化学修飾としては、ドナー・アクセプター置換基の導入、電気陰性度の異なる原子種に置換、外部静電場印加などが考えられる。また、開殻分子系としてこれまで主に炭化水

素系が検討されてきたが、本研究では、高周期典型元素系、有機金属系も対象とする。非対称系においては十分に非対称性が大きいときは、基底状態のイオン性の割合が増大し、開殻性の割合が低下するが、このような系の特性を特徴づけるイオン性因子とそれに基づく新たな非線形光学物性発現機構の提案を行う。

(III) では、集合系に関しては、従来検討してきた 1 次元系だけでなく、2 次元系についても検討し、マルチラジカル因子と非線形光学物性の各成分との関係を明らかにする。また、非線形光学物性のスペクトルと開殻因子との関係を 2 電子 2 軌道モデルに基づいて解析的に取扱い、開殻因子と動的な非線形光学物性との相関を明らかにする。従来からの静的非線形光学物性と開殻因子の相関は、実際には非共鳴領域での非線形光学効果のモデルであったが、一般に動的な非線形光学物性と開殻因子の相関が解明されることで、開殻非線形光学材料としての応用範囲がさらに広がると期待できる。

4. 研究成果

平成 25 年度開始時から得られた主要な成果を以下に述べる。

(1) キノイダルオリゴチオフェン (QT) の構造および開殻性と γ の相関について、置換基及び鎖長依存性を非制限密度汎関数法により検討した (図 1)。

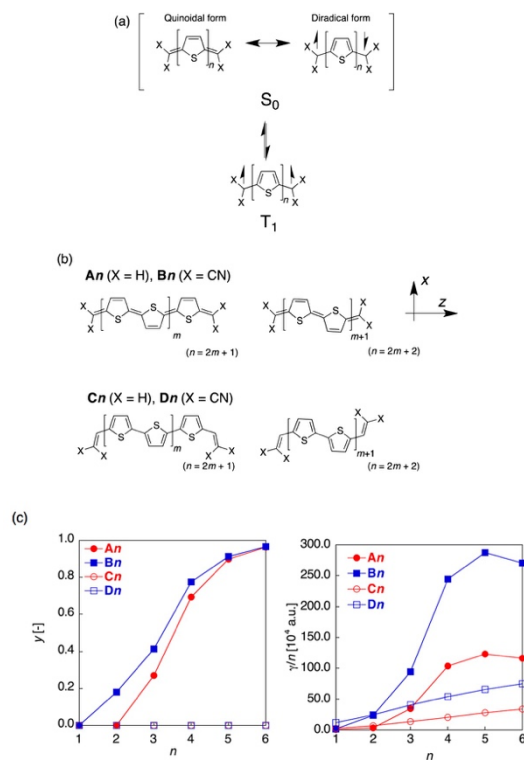


図 1. QT の共鳴構造(a)、考慮した系(b)、 γ 及びモノマーあたりの γ の鎖長依存性(c)。

CN 置換基の付け方により鎖長伸長に連れて開殻性の変化があることが判明し、それらは

共鳴構造により理解できることがわかった。開殻性増大に連れてモノマーあたりの γ は増大するが、 $n = 6$ 付近で γ が 1 に接近する部分では低下し、 γ - γ 相関に従う結果が得られた。これらから QT は置換基位置による開殻性の制御と鎖長による中間開殻性へのチューニングにより最大の γ を与えることに成功した。

(2) 最小の三角形グラフェンナノフレークであるフェナレニル分子を積層したの π - π スタック構造の分子集合系について、分子間距離と開殻性との関係をスピンドensity汎関数法により検討した (図 2)。さらに有限場法により、積層方向の第二超分極率 γ の計算を行い、分子間距離-開殻性-第二超分極率の関係を示した。その結果、この集合系は平衡分子間距離付近で中間ジラジカル性を示し、 γ が最大値をとる系 (ダイマーでのモノマーあたりの γ はモノマーに比べて約 30 倍増大) であることが判明し、開殻分子系の集合系が非線形光学物質のモデルとして極めて有望であることが予測された。対称系として閉殻分子のコロネンの積層系を同様に検討したが、分子間距離の変化に伴う γ の増大は殆ど見られず、フェナレニル分子集合系に見られる顕著な γ の増大は、反平行スピンの共有結合的な強い分子間相互作用が中間ジラジカル性を発現することがその原因であることを明らかにした。さらに 4 量体について、積層方向の第二超分極率 γ に対するスピン状態および荷電状態依存性を検討した (図 2)。4 量体系は、中間テトララジカル性をもち大きな γ を示すが、最高スピン状態の 5 重項にすると、約 40 分の 1 の減少することが判明し、これは Pauli 効果によるものと推測される。一方、2 価の一重項にすると、両端から電子が抜けた中間ジラジカル状態となり、中性の場合に比べて γ の値は 13 倍の増大を示した。これは、 A - π - A 系の開殻一重項系の増大と定性的に一致する。以上のように、開殻一重項分子集合系は閉殻系に比べて大きな NLO 物性が期待されるだけでなく、荷電やスピン状態に対する鋭敏な依存性を示し、物理的・化学的摂動による NLO スイッチの基本物質としても大いに期待されることがわかった。

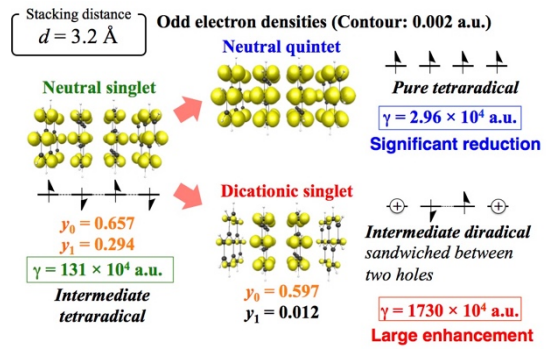
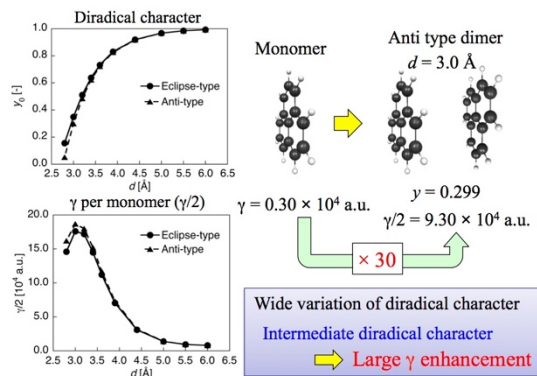


図 2. フェナレニル分子集合系の積層方向の開殻性と第二超分極率 γ

(3) 5 員環および 6 員環の異なるユニットからなる複数の 1 次元縮環共役系について、その構造、多重ジラジカル因子および長軸方向の γ についてサイズ依存性を高精度量子化学計算により検討した。

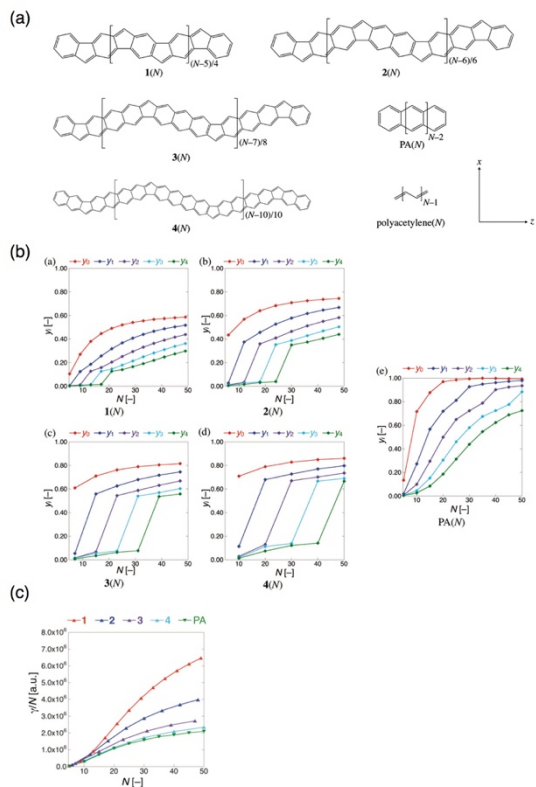


図 3. (a) 縮環共役系 (対照系としてポリアセチレン PA)、(b) ジラジカル因子 γ_i の N 依存性、(c) 長軸方向の γ/N の N 依存性。

図 3 より、 N 増大につれて各ジラジカル因子が増大することが判明し、ユニットのサイズが大きくなる (中央の 6 員環部分が長くなる) につれて大きな y_0 の値からの増大になることがわかった。1 (N) の系が $N = 50$ 近くまですべての多重ジラジカル因子が中間領域に属し、その結果、この系が N 依存性およびモノマーあたりの γ の値が顕著に大きいことが予測された。以上の結果より、開殻ポリマー系においては、ユニットのサイズを調整して開殻性を制御することで、無限鎖の γ の

値を大きく変化させることが可能であることが判明した。これらの結果は、高活性な開殻 NLO 高分子系の設計に役立つと期待される。

(4) 久保らによる開殻分子および集合系の創製に関しては、ペンタフルオロフェナレニル基を導入したフェナレニルラジカルの合成に成功し、結晶中で σ 型ダイマーと π 積層一次元鎖の双方の構造をとることを明らかにした(図4)。一次元鎖内ではラジカルは等間隔に積層しており、10K においても一次のスピンプイエルス転移を示さないことも明らかにした。また、トリメチルフェナレニルラジカルの σ および π ダイマーの結晶化にも成功し、フェナレニルラジカルの会合挙動に新たな知見を得た。これらの結果は、開殻集合系において、ラジカルの積層状態の違いを利用した開殻性の制御につながる研究成果である。実際に、フェナレニル環の1次元積層集合系については、そのカラム方向に中間マルチラジカル性を示し、その方向の第二超分極率に対応する同サイズの開殻系に比べて顕著に増大することが高精度量子化学計算により示されており、これらの系は開殻 NLO 材料の基本物質として期待される。

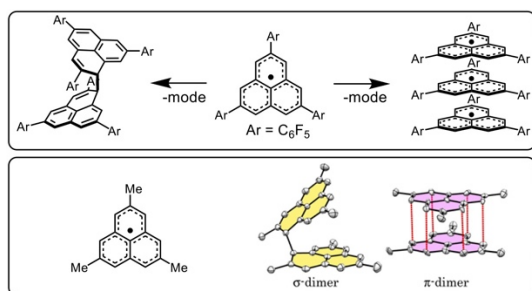


図4 ペンタフルオロフェナレニル誘導体(上)とメチル誘導体(下)の会合モード

(5) 鎌田らによる開殻集合系の光物性測定の間では、多重開殻因子が NLO 物性に与える影響を検証するためにマルチラジカル超分子系のモデルとして Ph2-IDPL 分子の結晶状態での二光子吸収断面積の測定を試みた。Ph2-IDPL は結晶状態で Slipped-Stack 構造を取り、溶液などの孤立分子系では見られない、ラジカル中心同士の分子間相互作用特有の吸収バンドが現れることが分かっている(図5a)。Ph2-IDPL の結晶を KBr 粉末と粉砕混合後、圧縮して得られたペレットの二光子吸収特性をフェムト秒 Z-scan 法により測定を行なったところ、ペレットの光散乱に起因する歪んだ信号(Z-scan トレース)が得られたが(図5b)、適切な散乱の補正を行うことにより固体ペレットで解析可能な信号を得ることに成功した(図5c)。解析の結果、固体状態では溶液中に比べ6-8倍、二光子吸収強度が増大していることが明らかになった(図5d)。ペレットは微粉末の混合系であるのでランダム配向であり、個々の分子スタック方向には

その5倍以上の増大があると期待され、溶液中に比べて30-40倍の大きさに達すると期待される。また、ヘテロ原子を含む縮環炭化水素(PAH)系コアの二光子吸収特性や、中間ジラジカル性を持つペンタセン誘導体の SF 過程に関与する二光子吸収準位についても解明も行なった。以上の結果より、複数のラジカル間の相互作用による中間マルチラジカル性開殻集合系は、その相互作用の方向に顕著な NLO 物性を示すことが実証され、我々の理論予測が妥当であることが判明した。

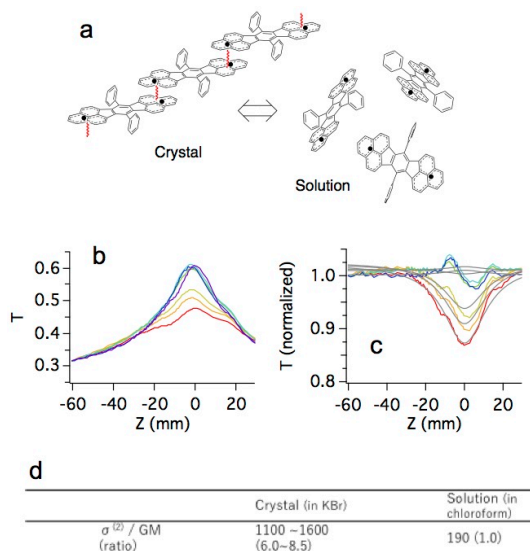


図5. Ph2-IDPL 分子の(a)固体結晶状態と溶液状態の分子間相互作用の模式図。(b)波長1400 nm における固体ペレット試料の光散乱による歪んだ Z-scan トレースの励起光強度依存性(弱(青)→強(赤))、(c)散乱補正後の Z-scan トレース(同順)と理論式によるフィッティング、(d)その結果得られた二光子吸収断面積と溶液状態での値との比較。

5. 主な発表論文等

(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129件)

① H. Matsui, S. Ito, M. Nakano, Open-Shell Character Dependences of Second Hyperpolarizability in Two-Dimensional Tetraradicaloids, J. Phys. Chem. A, 122, 14, 3680-3687 (2018). 査読有 DOI:10.1021/acs.jpca.7b12456.

② H. Matsui, M. Yamane, T. Tonami, M. Nakano, M. de Wergifosse, T. Seidler, B. Champagne, Theoretical Study on Third-Order Nonlinear Optical Property of One-Dimensional Cyclic Thiazyl Radical Aggregates: Intermolecular Distance, Open-Shell Nature, and Spin State Dependences. J. Phys. Chem. C, 122, 6779-6785 (2018). 査読有 DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11319.

③ Y. Minamida, M. Nakano (8 番目), 他 6 名, Tunability of Open-Shell Character, Charge Asymmetry and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Covalently-Linked (Hetero)Phenalenyl Dimers, Chem. Eur.-J. 24, 1913-1921 (2018). 査読有. DOI: 10.1002/chem.201704679.

④ R. Kishi, M. Nakano (9 番目), 他 7 名, Third-Order Nonlinear Optical Properties of One-Dimensional Quinoidal Oligothiophene Derivatives Involving Phenoxy Groups ChemistryOpen, 6, 506-513 (2017) (Inside Cover). 査読有. DOI: 10.1002/open.201700083.

⑤ S. Takamuku, M. Nakano, M. Kertesz, Intramolecular Pancake-bonding in Helical Structures. Chem. Eur.-J. 23, 7474-7482 (2017) (Front Cover). 査読有. DOI: 10.1002/chem.201700999.

⑥ M. Nakano, Open-Shell-Character-Based Molecular Design Principles: Applications to Nonlinear Optics and Singlet Fission, Chem. Rec. 17, 27-62 (2017). 査読有. DOI: 10.1002/tcr.201600094

⑦ K. Uchida, T. Kubo (4 番目), 他 2 名, J. Am. Chem. Soc. 138, 4665-4672 (2016). 査読有. DOI:10.1021/jacs.6b01791.

⑧ G. E. Rudebusch, M. Nakano (11 番目), 他 12 名, Diindeno-fusion of an anthracene as a design strategy for stable organic biradicals, Nat. Chem. 8, 753-759 (2016). 査読有. DOI:10.1038/nchem.2518.

⑨ M. Nakano, B. Champagne, Nonlinear optical properties in open-shell molecular systems, WIREs Comput Mol Sci, 6, 198-210 (2016) (Overview, Front Cover). 査読有. DOI:10.1002/wcms.1242.

⑩ M. Nakano and B. Champagne, Theoretical Design of Open-Shell Singlet Molecular Systems for Nonlinear Optics, J. Phys. Chem. Lett. 6, 3236-3256 (2015) (Perspective, Cover Article). 査読有. DOI:10.1021/acs.jpcclett.5b00956.

⑪ K. Yoneda, M. Nakano (2 番目), T. Kubo (7 番目), K. Kamada (8 番目), 他 5 名, Third-Order Nonlinear Optical Properties of One-Dimensional Open-Shell Molecular Aggregates Composed of Phenalenyl Radicals, Chem. Eur.-J. 20, 11129-11136 (2014). 査読有. DOI: 10.1002/chem.201402197

⑫ K. Okuno, Y. Shigeta, R. Kishi, M. Nakano, Photochromic Switching of Diradical Character: Design of Efficient Nonlinear Optical Switches, J. Phys. Chem. Lett. 4, 2418-2422 (2013). 査読有. DOI:10.1021/jz401228c.

[学会発表] (計 368 件)

① M. Nakano, Nonlinear optical properties of open-shell molecular systems, 250th American Chemical Society National Meeting, "From Diradicals & Polyradicals to Functionalized Materials: Theory Meets Experiment", Invited talk, Boston Convention Center, Boston, USA, Aug. 16-20, 2015.

② 久保 孝史, 中野 雅由, 開殻性が拓く新奇光物性: 理論と実験の協同アプローチ (1) (2), 日本化学会第 98 春季年会, 依頼講演 (1SD-14, 15), 日本大学船橋キャンパス, March 20, 2018.

[図書] (計 4 件)

① Masayoshi Nakano, Excitation Energies and Properties of Open-Shell Singlet Molecules, Springer, 2014. ISBN: 978-3-319-08119-9

[産業財産権] なし

[その他] ホームページ

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/nakano/index.html>,

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/Start.html>

<https://unit.aist.go.jp/ifmri/ja/groups/ifm.html>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

鎌田 賢司 (KAMADA, Kenji)
独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター・無機機能材料研究部門・上級主任研究員
研究者番号: 90356816

久保 孝史 (KUBO, Takashi)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 60324645

米田 京平 (YONEDA, Kyohei) (平成 26-29 年度)
奈良工業高等専門学校・物質科学工学科・助教
研究者番号: 80734102