

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750017

研究課題名(和文)一重項縮環共役開殻分子系の光学スペクトルの理論研究

研究課題名(英文)Theoretical study on optical spectra of open-shell singlet condensed-ring conjugated molecular systems

研究代表者

岸 亮平(Kishi, Ryohei)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：90452408

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：一重項縮環共役開殻分子系の電子構造と(非)線形光学スペクトルの相関関係を解明するための計算・解析手法の開発と実在系への適用を行った。ab initio MO法に基づく量子マスター方程式を用いて動的二次非線形応答の計算・解析法の開発に成功し、第二高調波発生スペクトルの置換基効果や波長分散に対する構造特性相関を明らかにした。一重項縮環共役開殻分子系の多参照摂動論による励起状態計算を実行し、線形、二光子吸収スペクトルの実験値と比較することで構造特性相関を明らかにした。開殻分子系の派生として、キノイダルオリゴチオフェンやなど局在化ジラジカル系についても構造特性相関を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have developed the calculation and analysis methods for clarifying the relationship between the electronic structures and (non)linear optical spectra of open-shell singlet condensed-ring conjugated molecular systems. We have developed the ab initio MO quantum master equation dynamics method for the calculation and analysis of dynamics second-order nonlinear optical response properties, and applied the method in order to clarify the structure-property relationship for substituent effects and frequency dispersions of the SHG spectra of pi-conjugated systems. We have also performed the multi-reference perturbation theory based calculations in order to examine the one and two photon absorption properties of open-shell singlet condensed-ring conjugated molecular systems by comparing the computational results with the experiments. We also considered the open-shell quinoidal oligothiophenes, as well as the localized diradicals, and clarified the structure-NLO property relationships.

研究分野：理論化学

キーワード：開殻性 光学スペクトル 縮環共役分子 理論計算 電子状態 非線形光学

1. 研究開始当初の背景

(1) 化学種の幾何・化学・電子構造と機能との相関関係を扱う構造有機化学などの分野では、その設計や合成・単離などの実験手法の確立が重要であり、安定化学種の開拓により元素科学の領域が広がられてきた。一方で HOMO-LUMO ギャップが系の安定性・光学応答特性の両方と関連付けられるように、化学種の不安定性と外場による物理的刺激に対する応答物性との間に強い相関があると考えられる。すなわち、ある種の不安定性を有した化学種が機能材料探索の新領域として非常に魅力的な候補であることを示唆している。

(2) 開殻 (Open-shell) 性は、化学種・化学結合の不安定性と対応する電子構造の指標である。一重項状態の開殻性の指標はジラジカル因子 (y) によって定量的に特徴づけられることが知られており、反応性などの議論に用いられてきた。一方、申請者らのグループではこれまで、開殻性を指導原理とする化学種の光物性発現のための理論先導型研究を進めてきた。以前に我々はジラジカル因子の定義に基づき、二電子励起状態の電子構造が基底状態の開殻性に連動することに着目し、中間の開殻性を有する開殻系分子種の三次 NLO 物性が閉殻系分子種に比べ著しい増大を示すことを明らかにし、開殻系化学種の三次非線形光学 (NLO) 物性の研究領域を世界に先駆けて開拓した。

(3) 一方で、最近の構造有機化学における開殻系化学種の合成技術の進歩は目覚しく、従来困難とされてきた縮環共役開殻種の合成が実現されるようになってきた。その中で、久保らにより合成され、理論的に大きな三次非線形光学物性を示す開殻 NLO 分子と予測された安定なフェナレニルラジカル化合物の二光子吸収 (TPA; 三次 NLO 物性的一种) 断面積が鎌田らにより測定され、純粋炭化水素系で世界最大の値を示すことが明らかとなった。この一連の研究成果において、理論研究では TPA ピークに関する一部の研究を除けば、主に静的(超)分極率を扱ってきた。そのため開殻系分子種の (非)線形光学スペクトルを精査・帰属した理論研究は国内外を見渡してもほぼ皆無であった。これは実験例が未だ少ないことに加え、実在開殻系分子種の NLO スペクトルを扱う理論手法が確立されていないことが要因として挙げられる。申請者は過去に開殻分子系の TPA ピークに関する理論研究を行っているが、その機能性探求には電子構造理論に基づくスペクトル解析が必須であった。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、理論化学の方法論に基づき、開殻性因子を通じて(非)線形光学スペクトルの形状(ピーク位置、強度、波長分散)を制御するための指針を得ることを目指して研究を進めた。具体的な目的設定として、開殻

系化学種の線形吸収、第二高調波発生(SHG)、二光子吸収(TPA)などの各スペクトルを、摂動論や独自に開発した量子動力学計算法などにより計算し、開殻性因子依存性の詳細な解析と帰属を行う。本研究は、(非)線形光学スペクトルの開殻性因子に基づく制御を扱う研究であり、有機非線形光学材料の新分野開拓のための基礎をなす重要な研究課題である。

3. 研究の方法

(1) 前述の背景を踏まえ、本課題の目的を開殻系化学種の線形光学および2次・3次 NLO スペクトルの開殻性因子依存性の詳細な解析と帰属に設定する。具体的には対称および非対称型開殻系一重項分子種について、線形吸収、第二高調波発生(SHG)、二光子吸収(TPA)、の各スペクトルの開殻性因子依存性を明らかにする。そのために、特に各現象に主寄与な低励起状態間の電子遷移特性を高精度量子化学計算により精査し、摂動論や独自に開発した量子マスター方程式法に基づく計算法によりこれらのスペクトルを算出・解析する。

線形吸収スペクトル：一重項の開殻系化学種では、第一吸収帯が開殻性の増大に伴い近赤外(NIR)領域まで長波長化したピークを与えるようになるという報告がある。この開殻性因子依存性を詳細に解明する。これに關してはすでに予備的研究を開始している。

SHG スペクトル：ドナー/アクセプタ置換や静電場印加などの方法で電荷分布を非対称化させることで分子系は SHG 活性となる。この時 SHG シグナルの増大には基底-電荷移動励起状態間の遷移モーメントだけでなく、状態間の双極子モーメント差も重要となる。これら電子遷移特性の置換基依存性を精査し、SHG シグナル増大のための設計指針を明らかにする。

TPA スペクトル：対称型分子では、TPA のターゲット状態へは基底状態からは禁制遷移であり、許容状態からの電子遷移特性が TPA シグナルの大小を決める重要な因子となる。この状態は LUMO への二電子励起により特徴付けられ、その電子構造は系の開殻性因子に強い相関を示す。また、線形吸収と TPA のピークの相対位置関係も TPA シグナルの増大や応用的観点から重要であることが知られている。このピーク位置と強度の開殻性因子依存性を、実測データと比較しながら精査し、開殻系 TPA 材料設計のための指針を構築する。

(2) 開殻性の指標である開殻性因子の算出は、主として BS 法に基づく DFT (BS-DFT) 法により行う。BS 法はスピン多重度の高い波動関数成分が混入するスピン混入という問題があり、正しいスピン状態と物性値を予測できない場合があるが、スピン射影と呼ばれる手法により、これを取り除き高精度な電子状態計算の結果を再現できる。本課題では、

BS-DFT 法や状態平均 CASSCF 法の自然軌道 (NO) の占有数などから開殻性因子を計算する。

(3) 次に励起状態は、まずは BS 法に基づく TDDFT 法などにより算出する。しかし、BS-TDDFT 法の開殻系化学種への適用範囲は未解明な点が多いため、低励起状態や化学反応の解析においてすでに多くの実績がある状態平均 CASSCF 法に基づく CASPT2 法や NEVPT2 法と呼ばれる電子相関手法を同時に用いる。特に TPA では禁制遷移であるターゲット状態が 2 電子励起が重要な状態であるため、BS-TDDFT 法では精度良く計算できないことが予想される。そこでこれらの電子相関手法による励起エネルギー計算が必須であると考えられる。また、NLO スペクトルでは励起状態間の電子遷移特性 (遷移モーメント) 計算が必要であり、これを状態平均 CASSCF 法などに基づいて算出する。

(4) 次に、各種スペクトル計算については、時間依存摂動論や独自に開発した量子マスター方程式 (QME) 法に基づく電子ダイナミクス手法を適用する。QME 法の利点は、電子ダイナミクスを時間領域で扱うことで、超短パルスなどに対する電荷密度の応答を時間領域で追うことが可能な点であり、時間分解分光法などの直接的な対応が可能な強力な手法である。本研究ではさらに (超)分極率密度解析とその可視化法を用いる。これは光学スペクトルについて、各入射光周波数に同期して応答する電荷の分布 (電子分極) の時間的・空間的変動を可視化、解析する方法である。本解析法は、各軌道の分子全体の応答物性への寄与を算出することで定量的に評価し、可視化することで直感的な理解を得ることができる。

4. 研究成果

(1) Ab initio MO 量子マスター方程式法に基づき、ドナー・アクセプター置換非対称 共役分子系の動的第一超分極率 () を計算、解析する方法論を開発した。非対称 共役分子系の例としてドナー/アクセプター置換基を持つ一置換および二置換ベンゼン誘導体を取り上げ、第二高調波発生における動的第一超分極率の計算および時空間解析を行った。特に入射電場振動数の二倍で振動する成分の電荷分布 (動的 密度) を可視化し、主要な分子軌道の寄与に分割することで第二高調波発生の軌道描像を得た。また、波長分散についても議論した。その結果、共鳴条件に近づくにつれて、系の電荷密度の応答量も増大する結果が得られた。現在、更にこの解析法を開殻分子系への適用を目指して拡張中である。

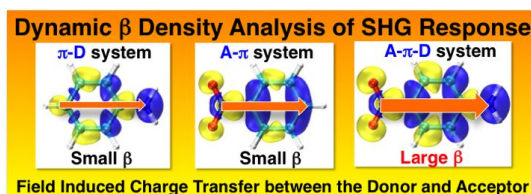


図 1. 非対称系の SHG 応答の可視化

(2) 開殻 PAH 系では、基底状態に開殻性を有するため、その電子スペクトルの予測や機構解明のために必要な量子化学計算法の選定が重要である。そこで開殻性を考慮可能な多参照理論に基づく電子状態計算法の適用性を検討した。実験により大きな二光子吸収特性を持つことが示された、ジラジカル因子の異なる 2 種類のジフェナレニルジラジカル化合物の二光子吸収スペクトルを、CASSCF/NEVPT2 法に基づき計算した電子状態間の遷移特性から算出した。その結果、スペクトル形状のジラジカル因子依存性に関して、実験で得られた結果を定性的・半定量的に再現した。電子遷移を解析した結果、ジラジカル因子の大きな系では、励起状態間の遷移モーメントが大きくなることで二光子吸収特性が大きくなる機構が明らかになった。これらの結果は 2 サイトのモデルジラジカル系に対する解析解による結果とも一致し、理論に基づく設計指針の妥当性が示された。また、グラフェンナノフレークのジグザク・アームチェア端のサイズと開殻性、TPA 特性との関係についても検討し、両サイズの増大に伴い、開殻性が増大し、ターゲット状態が低下し、一光子吸収の許容状態と接近すること、励起状態愛大の遷移モーメントが増大すること、などを見出した。

(3) 二電子二軌道の valence configuration interaction (VCI) の理論に基づき、開殻分子系の線形吸収スペクトルのピーク位置のジラジカル因子依存性に関する定式化を行った。

共役サイズの増大に伴い吸収スペクトルは長波長シフトすることが一般に知られているが、本研究の結果では、開殻性を考慮することにより、小さな 共役サイズを持った系において吸収ピークの長波長シフトが得られることを予測した。この結果をもとに、実験家との共同研究により、実際にインデノフルオレン系の合成と吸収スペクトルの測定から、1000 nm を超える near IR 領域の吸収が 20 電子系という小さな 共役サイズで実現され、本理論の現実系での適用性が実証された。

(4) これまでに、芳香族多環水素系などを中心に開殻 NLO 分子系の探索を行ってきたが、開殻 PAH 系は一般に合成ルートの確立が非常に困難であり、開殻性の異なる現実系での系統的な研究が困難であった。一方、キノイダルオリゴチオフエンは、古くからキャリア輸送材料として検討が進められ、多くの誘導体の合成ルートが確立している。また分光学、

計算化学に基づく研究から、開殻性を有することが明らかになってきていたが、その詳細は未解明であった。そこで、実在の開殻オリゴマー分子系であるキノイダルオリゴチオフェンに関して、開殻性と分子構造および光学スペクトルの形状の間の関係についての研究を行った。特にキノイダルオリゴチオフェンのユニット数(n)と開殻性の指標であるジラジカル因子 (y) および三次非線形光学 (NLO) 特性の指標である第二超分極率 (g) の間の相関関係を議論した。手法には長距離補正 DFT である LC-UBLYP 汎関数を用いた。その結果、中間の開殻性を示すユニット数では、同程度のサイズを有する閉殻チオフェンオリゴマー系に比べ、三次 NLO 物性が著しく増大することが明らかになった (図 2)。更に 2 サイトモデルに基づく VCI 法の解析結果と比較すると良く一致することが明らかとなり、2 サイトモデルに基づく解析の、本系に対する適用性が示された。現在、これらの系の TPA 測定の実験を行っており、理論計算によるスペクトルシミュレーションと帰属とともにこれらの系の動的三次 NLO 応答特性のサイズ依存性について議論している。

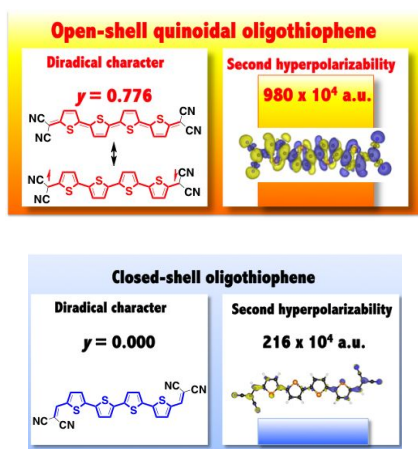


図 2 キノイダルオリゴチオフェンの開殻性と三次 NLO 物性の相関

(5) 近年、シクロペンタン-1,3-ジラジカル構造を有する化合物の C2 位への電子吸引性置換基 X (= OR, F) の導入により、Through-bond 軌道相互作用に起因する一重項ジラジカル中間体の速度論的安定性の増大が広島大学の安倍らにより実験的に明らかにされた (図 1)。この結果は、1,3 位間に形成される結合の開殻性が置換基により制御され得ることを示唆している。そこで本研究では、シクロペンタン-1,3-ジラジカル化合物の開殻性と非線形光学 (NLO) 特性との相関を密度汎関数法により検討した。その結果、置換基 X が OH や F といった置換基の導入により開殻性が中程度となること、その結果として三次 NLO 特性の著しい増大が得られることが明らかになった。以上の結果より、基本的な局

在化ジラジカル骨格である 1,3-ジラジカル化合物の構造-NLO 特性相関が見出された。

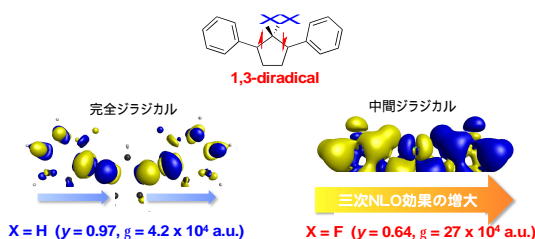


図 3. 局在化ジラジカル系の開殻性と三次 NLO 特性の相関

(6) 本研究課題では、主に開殻性を持つ分子種の静的および動的 (非) 線形光学応答をターゲットとして、高精度な量子化学計算を実行し、その構造特性相関を抽出した。光学スペクトルに関しては、主に最低励起状態周辺の電子構造の情報を得ることで、ピーク位置や強度、波長分散を議論することが出来た。一方、開殻分子系では一部の結合が弱くなっていることから、振動スペクトルに基づく構造の解析も盛んに行われている。特に Raman 分光法などにより詳細に結合交替や共鳴構造の寄与から開殻性を明らかにする実験的研究が盛んに行われているが、対応する理論研究はまだ殆ど無い状況である。これらの電子状態-分子振動の相互作用が、開殻分子系の新たな複合物性発現の鍵となる可能性がある。今回得られた計算手法や開殻分子系の電子構造についての知見をもとに、分子振動の効果を含めた開殻分子系の電子ダイナミクスが今後の新たな取り組むべき課題であると言える。

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 28 件)

Ryohei Kishi, Hiroaki Fujii, Shingo Kishimoto, Yusuke Murata, Soichi Ito, Katsuki Okuno, Yasuteru Shigeta, and Masayoshi Nakano, Development of Calculation and Analysis Methods for the Dynamic First Hyperpolarizability Based on the Ab Initio Molecular Orbital – Quantum Master Equation Method, J. Phys. Chem. A, 査読有, 116, 4371-4380 (2012). DOI: 10.1021/jp301213z

Ryohei Kishi, Sean Bonness, Kyohei Yoneda, Takashi Kubo, Kenji Kamada, Koji Ohta, Benoît Champagne, Edith Botek, Takao Tsuneda and Masayoshi Nakano, Long-Range-Corrected UDFT Study on Second Hyperpolarizabilities of Open-Shell Singlet Systems, AIP Conf. Proc., 査読有, 1504, 651-654 (2012). DOI: 10.1063/1.4771779

Ryohei Kishi, Takuya Minami, Kyohei Yoneda, and Masayoshi Nakano, Broken-Symmetry MO-CI Quantum Master Equation Approach to Exciton Dynamics in Open-Shell Singlet Systems, AIP Conf. Proc., 査読有, 1504, 875-878 (2012). DOI: 10.1063/1.4771834

Kenji Kamada, Shin-ichi Fuku-en, Shu Minamide, Koji Ohta, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Hiroyuki Higashikawa, Katsuya Inoue, Satoshi Kojima, and Yohsuke Yamamoto, Impact of Diradical Character on Two-Photon Absorption: Bis(acridine) Dimers Synthesized from an Allenic Precursor, J. Am. Chem. Soc., 査読有, 135, 232-241 (2013). DOI: 10.1021/ja308396a

Akihiro Shimizu, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Daisuke Shiomi, Kazunobu Sato, Takeji Takui, Ichiro Hisaki, Mikiji Miyata, Yoshito Tobe, Indeno[2,1-b]fluorene: A 20- π -Electron Hydrocarbon with Very Low-Energy Light Absorption, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, 52, 6076-6079 (2013). DOI: 10.1002/anie.201302091

Ryohei Kishi, Misha Dennis, Kotaro Fukuda, Yusuke Murata, Keisuke Morita, Hideki Uenaka, and Masayoshi Nakano, Theoretical Study on the Electronic Structure and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Open-Shell Quinoidal Oligothiophenes, J. Phys. Chem. C, 査読有, 117, 21498-21508 (2013). DOI: 10.1021/jp407482h

Ryohei Kishi, Yusuke Murata, Michika Saito, Keisuke Morita, Manabu Abe, Masayoshi Nakano, Theoretical Study on Diradical Characters and Nonlinear Optical Properties of 1,3-Diradical Compounds, J. Phys. Chem. A, 査読有, 118, 10837-10848 (2014). DOI: 10.1021/jp508657s.

Ryohei Kishi, Hitoshi Fujii, Takuya Minami, Yasuteru Shigeta, and Masayoshi Nakano, Ab Initio Molecular Orbital-Configuration Interaction Based Quantum Master Equation (MOQME) Approach to the Dynamic First Hyperpolarizabilities of Asymmetric π -Conjugated Systems, AIP Conf. Proc., 査読有, 1642, 530-534 (2015). DOI: 10.1063/1.4906735

〔学会発表〕(計64件)

Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Theoretical Study on Optical Response Properties and Electron Dynamics of Open-shell Singlet Species, The 2nd International Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for the Creation of Functional Molecules, Invited talk, Engineering Science International Building (Sigma-Hall), Toyonaka, Osaka, Japan, Dec. 9-10, 2014

Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Theoretical study on the diradical characters and optical response properties of open-shell quinoidal oligothiophenes, Vietnam Malaysia International Chemical Congress (VMICC), Invited talk, Daewoo Hotel, Hanoi, Vietnam, Nov. 7-9, 2014

岸亮平, 分子系の電子応答ダイナミクスについての理論研究, 第58応用化学セミナー, 依頼講演, 大阪府立大学大学院工学研究科, 2014年9月11日

岸亮平, 閉殻および開殻分子系の電子構造と光学応答・電子動力学の相関についての理論研究, スーパーコンピュータワークショップ2014「計算化学の最新の成果と展開」, 招待講演, 岡崎コンファレンスセンター, 2014年1月21-22日

Ryohei Kishi, Hideki Uenaka, Yusuke Murata, Keisuke Morita, Michika Saito, Yasuteru Shigeta, and Masayoshi Nakano, Theoretical study on the electronic structures and optical response properties of one-dimensional open-shell oligomers involving five-membered rings, 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, Invited Poster, Todai-ji Culture Center, Nara, December 2-6, 2013

岸亮平, 分子系の構造-光学応答物性相関を明らかにする理論化学的アプローチ, 第10回量子系分子科学セミナー, 依頼講演, 理研計算科学研究機構, 2013年10月25日

Ryohei Kishi, Misha Dennis, Yusuke Murata, Masayoshi Nakano, Theoretical study on the electronic structure and third-order NLO properties open-shell quinoidal oligothiophenes, 1/2 journée Séminaires Chimie Théorique, Seminar at ISM, University Bordeaux I, France, May 30, 2013

岸亮平, 岸本真悟, 南出秀, 村田裕介,

伊藤聡一, 福田幸太郎, 重田育照, 鎌田賢司, 太田浩二, 久保孝史, 中野雅由, リレン系およびアンテナ系の基底および励起状態の電子構造と光学応答物性の理論的研究, 日本化学会第 93 春季年会, 口頭発表, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学びわこ, くさつキャンパス

Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Development of ab initio molecular orbital - quantum master equation approach and its application to the second-order nonlinear optical responses of molecular systems, 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), invited talk, 15 October 2012, Putra World Trade Centre Kuala Lumpur, Malaysia, Oct. 15-17, 2012

Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano, Ab initio molecular orbital - quantum master equation approach: Application to the coherent and incoherent exciton dynamics of molecular materials, Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC), invited talk, 20 October 2012, Angkor Century Resort & Spa, Siem Reap, Cambodia, Oct. 19-21, 2012

岸亮平, 岸本真悟, 南出秀, 村田裕介, 福田幸太郎, 米田京平, 鎌田賢司, 太田浩二, 久保孝史, 中野雅由, 多参照励起状態計算法に基づく開殻一重項多環式炭化水素の二光子吸収スペクトルの理論的研究, 分子科学討論会 2012 東京, 口頭発表, 2012 年 9 月 21 日, 東京大学本郷キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸 亮平 (KISHI, Ryohei)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号: 90452408

〔図書〕(計 2 件)

岸亮平, 中野雅由, 4 章 金属錯体の構造, 物性, および機能発現, 4-3 線形および非線形応答理論と時間依存および無依存応答量, 錯体化学選書 10 金属錯体の量子・計算化学 (山口 兆, 榊 茂好, 増田 秀樹 編著), 三共出版 2014.

中野雅由, 重田育照, 岸亮平, 特集「化学工学に展開する量子化学計算」量子化学工学における光機能性物質設計, 化学工学会誌, 77, (6) 406-409, (2013).

〔その他〕

ホームページ等

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

岸亮平, 分子科学討論会 2012 東京, 分子科学会優秀講演賞受賞