

平成21年9月1日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2006～2008
 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

研究成果の概要：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。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2007年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	12,500,000	3,750,000	16,250,000

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. 研究開始当初の背景

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。ここ20年来の探索は主に閉殻構造をもつ有機共役分子・分子集合体に集中しており、これらの探索における鍵となる戦略は、(1) 共役部の性質や長さ、(2) ドナー/アクセプター基の強さ、

(3) 荷電状態の変化、(4) 分子集団における分子間相互作用および配向制御、を調節することによる分子レベルからの非線形光学特性（超分極率）の制御である。一方、ラジカルサイトなどを含む開殻分子系の非線形光学効果に関しては、我々が、世界に先駆けてニトロキシンドラジカルを含む開殻系の三次非線形光学効果（第二超分極率 γ ）の理論化学計算による解明を行い、通常の開殻共役分子と異なる興味深い特徴 $-\gamma$ の符号が開殻系と逆（負）、 γ 値の非常に大きな構造依存性や電子相関依存性などを見だし、

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 (*p*-quinodimethane) 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 が開殻、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。例えば水素分子の解離を例にとると、平衡核間距離では 0、完全解離領域で 1、解離途中で 0 と 1 の間の数値をとる。一重項ジラジカル分子系は、この 0 と 1 の間をとることが知られており、その開殻の程度 (ジラジカル因子) を制御する方法がいくつか提案されていた。

本研究でとりあげる開殻分子系に基づく非線形光学物質系の研究は、我々が世界に先駆けて切り開いた領域であるが、近年、世界的に中間・強相関係の非線形光学物質系や励起状態に関する研究に対する注目が急速に高まっており、多数の研究者がこの領域に集中しつつある状況であった。

2. 研究の目的

本研究では、(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、という新しい制御パラメータに基づき提案した具体的なモデル分子系の高精度大規模理論化学計算による機構解明を行うだけでなく、実験家と協力することにより、新規の開殻分子系の合成とその非線形光学特性の精密測定を行い、さらに互いの結果をフィードバックすることを通して開殻分子系からなる新規制御可能非線形光学物質の量子設計指針の確立と実在開殻非線形光学分子系の合成とその特性評価までを目指す。従来、異なるスピン多重度をもつ開殻分子系は従来、磁気的特性のみ注目されてきたが、その非線形光学特性という光学的側面から研究を行うという点で新規的であった。本研究の特色としては、中間および強電子相関領域における開殻の程度あるいはスピン多重度の変化に対する基底および励起状態の遷移プロパティが関与する非線形光学特性の理論および実験による解明という理学的な側面と未開拓の開殻分子系に基づく新規の非線形光学物質系の量子設計

と特性評価という工学的側面をともに持つことがあげられる。

3. 研究の方法

本研究は、

- (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)

の 3 つの部分から構成される。これらの間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。

具体的には以下の 4 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。

- (1) 一重項開殻分子系 (ジラジカル分子系) の計算・解析手法とモデル系によるジラジカル因子とスピン多重度依存性
- (2) 実在分子系のジラジカル因子依存性と実験による合成と測定
- (3) 分子集合体系：分子間相互作用の効果
- (4) 荷電開殻分子系

(1)、(2) について、一重項ジラジカル系としては、まず機構解明のため比較的小さな π 電子共役モデル系 (共役鎖系および芳香族系) を考慮する。開殻の程度を表す指標として、山口らにより提案されたジラジカル因子 (量子化学計算の結果から求められ、0 から 1 まで変化する。0 のときラジカル性なし、1 のとき完全にジラジカルの状態をあらわす) を用い、結合距離を段階的に変化させることで、このジラジカル因子が 0 近くから 1 近くまで変化するモデルを構築する。これらモデル系の超分極率 (非線形光学物性の分子レベルの起源) を様々なレベルの量子化学手法により計算し、その計算手法依存性やジラジカル因子 (開殻の程度) に対する超分極率の変化のようすを明らかにする。これらの結果をもとに、スピン多重度やジラジカル因子を制御パラメータとした新規の開殻非線形光学分子系の構造—特性相関を明らかにする。解析としては、我々が開発した超分極率の空間的寄与を可視化できる超分極率密度解析法を適用し、スピン分極およびスピン多重度と非線形分極との関係について解明する。

(2) に関しては、ジラジカル因子やスピン多重度を様々な調整できる実在分子群として

フェナレニル骨格を持つ系（図1）がある。この種の化合物は、分担者である久保により合成が可能であり、本研究で得られる設計指針の具体的なモデル系として最適なものである。そこで(1)で行った比較的小さいモデル系の計算結果から、高精度 *ab initio* 計算の結果をよく再現すると期待される密度汎関数法等を選定し、それを用いてまず一重項ジラジカル状態の超分極率の計算を行なう。さらに、鎌田によりこれらの系の超分極率の測定・評価を行い、提案した新規設計指針の妥当性を検討する。また、フェナレニル骨格以外の実在開殻分子系としていくつかモデル系を提案し同様に解析する。

(3)実在する非線形光学物質は、結晶の形で使用される場合が多く、また分子の配向や分子間相互作用が非線形光学効果に及ぼす影響の解明はこの領域の最先端のテーマの一つである。ジフェナレニルラジカル化合物はスリップスタック型の一次元結晶を形成するものが知られている。これらの系のスピン分極、平均ジラジカル因子、超分極率の高精度量子化学計算による解析により開殻分子系の超分極率に対する分子間相互作用の効果を明らかにする。

(4)最後に、これまで提案したジラジカル分子系の荷電状態での非線形光学効果についての研究を開始する。これらの系は荷電状態を変化させることで、その電荷分極やスピン分極の様子が劇的に変化するものが多い。実際、フェナレニル骨格を持つ系は、非常に優れた多段階両性レドックス系であり、比較的容易に電子の授受を行い酸化または還元を受ける。それに伴い、系のスペクトルは劇的に変化するが、このような系の非線形光学特性は全く未開拓な領域である。荷電開殻フェナレニル系はこの条件を満たす実在系と考えられるので、理論・計算および実験による測定を通してスピン状態の変化に加えて荷電状態の変化が非線形分極に与える効果を明らかにする。まず簡単な中性ジラジカル分子モデルに電子欠損を導入したモデルについて高精度 *ab initio* MO 法および密度汎関数法により計算し、荷電ラジカル系の超分極率について信頼できる結果を与える方法論を選定する。次に実在系のジフェナレニルラジカル分子に荷電を導入したカチオンラジカルを考慮し、超分極率の荷電状態依存性、ジラジカル因子依存性を解明する。

以上述べたように、本研究では、未開拓の開殻分子系の非線形光学特性の構造-特性相関の理論計算による解明と設計指針の構築、それに基づいた具体的な系の提案と合成（フェナレニルラジカル系等）、それらの非線形光学特性の精密測定を行い、さらにスピン状態だけでなく荷電状態の変化に対する効果を明らかにし、最終的には分子間相互作用

による荷電開殻分子集団系の非線形光学特性の構造-特性相関およびそれに基づく新規設計指針の構築を行う。

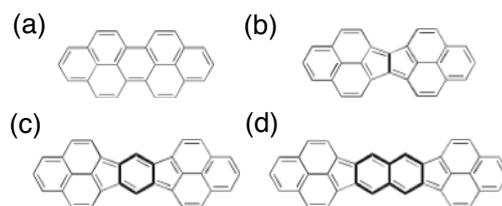


図1. フェナレニル骨格をもつジラジカル分子系。中央のベンゼン環が増えるにつれてジラジカル性が大きくなる。

4. 研究成果

平成18年度開始時から得られた成果を時系列に沿って述べる。

(1)一重項開殻ラジカル系のモデルである H2 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増大するにつれて、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 γ のジラジカル依存性の主要原因であることが判明した。

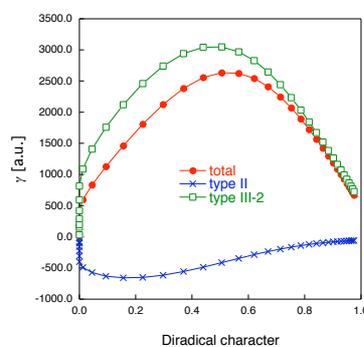


図2. 水素分子の解離における γ のジラジカル因子依存性

(2)モデル分子の p-キノジメタンやイミダゾール、トリアゾール環をもつ荷電中性一重項ジラジカル系の γ 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。

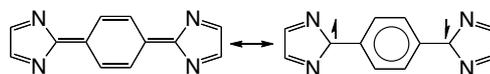
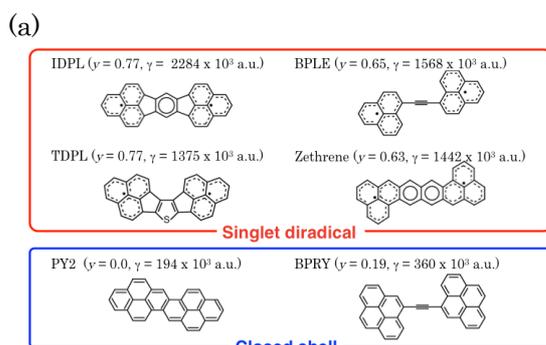


図3. BI2Y の共鳴構造

(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π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γ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γ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γが減少することが判明した。これは、Pauli 排他律に起因する効果と考えられる。



(b) **Intermediate diradical**

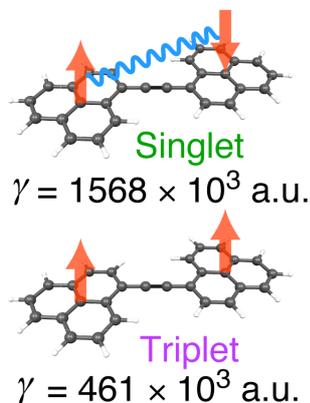


図4. 様々なジラジカル分子と閉殻分子のγ計算値(a)とπ架橋をもつジフェナレニル化合物 BPLE のγのスピ多重度依存性(b)。

(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、2個のフェニルフェナレニル基をアセチレン基でつないだ化合物 BPLE と同様に2個のピレン基をアセチレン基でつないだ BPRY の二光子吸収断面積スペクトルの測定を行った。BPLE と BPRY はどちらも同じ数のフェニル環を持つが、前者が開殻系であるのに対して、後者は閉殻系である。測定の結果、BPLEは820nm付近で2000GM

を越える値を示したのに対し、BPRY 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)実在一重項ジラジカル系のモデルとして中央に複素環をもつジフェナレニルラジカル含有分子およびその両端にドナー基を導入した分子を取り上げ検討した結果、中央複素環の芳香族性を増大させると両端のジフェナレニル環上のジラジカルが安定化し、系全体のジラジカル性が増大することが明らかになり、一方、ジフェナレニル環へのドナー基の導入は双性イオン構造の寄与を相対的に増大させ、系のジラジカル性を減少させることがわかった。これらの化学修飾によりジラジカル性を0から1の範囲に渡り、γ値も1桁以上の範囲にわたり変化させることに成功した。また、ゼスレン系を取り上げ、これらの分子系が一重項開殻状態を基底状態にもつことを量子化学計算により予測した。中央の縮環部分の長さを調節することでジラジカル性を変化させ、γ値を制御できる可能性を示した。また、三重項状態のγ値を計算したところ、一重項ジラジカル系と比較してγ値に顕著な減少が見られた。これは、Pauli の排他律に起因する非線形分極の抑制であると推測される。

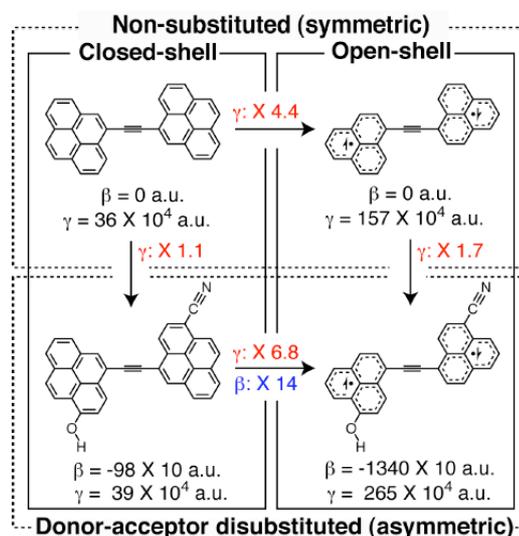


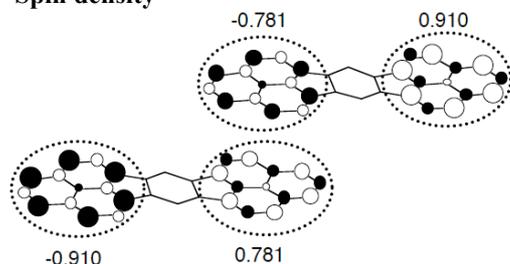
図5. DA 置換ジフェナレニル化合物のβ, γ

(6)一重項開殻分子系への荷電欠損導入効果を調べるため、一次元水素分子鎖に荷電欠損を導入したモデル系の鎖長方向γを計算したところ大きな負の値が得られ、ジラジカル因子の増大とともにその大きさは著しく増大した。このような荷電欠損導入は一重項開殻系の更なる非線形光学特性の増大に寄与すると期待できる。

(7)実験では、アセチレンでリンクされたビスフェナレニル一重項ビラジカルを用いて、一重項ビラジカルの一電子酸化状態の特性を明らかにした。測定においては、ジラジカル因子と二光子吸収特性の関係を幅広い化合物種で評価するべく測定波長の長波長側への拡張を(1500-1700nm)を進め、ナフタレン基を中心を持つ化合物の長波長域での測定を進めている。

(8)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 γ 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、これは互いに逆向きの不對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 π 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 γ 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。

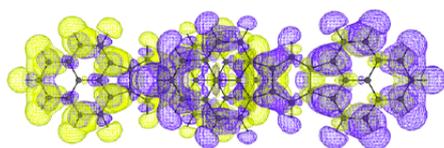
Spin density



γ density

Interaction induced γ density

Top view



Side view

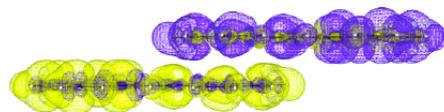


図6. ジフェナレニル化合物二量体のスピンドensityと γ 密度: 分子間電荷移動が見られる。

(9)フェナレニルラジカル分子を含む開殻一重項系における荷電導入の効果に関しては、現在、そのモデル系として、2原子分子での γ に対する荷電導入効果を様々な電子状態計算法を用いて検討し、信頼できる計算法の探索を行った。

(10)新しい中間開殻分子系として、近年、一重項開殻系の存在が判明したグラフェンに関して、開殻非線形光学物性の立場からの研究を開始した。四角形グラフェンにおいて、 γ のアームチェア端方向成分がジグザグ端方向成分より増大すること、その成分は著しいスピン状態依存性があること、を見出した。実験による検討を進めるため、いくつかの化合物の合成および測定を開始している。グラフェン系には開殻非線形光学分子系に属するものが多く、様々な制御可能性も示唆され、今後の集中的に検討を行なう予定であった。

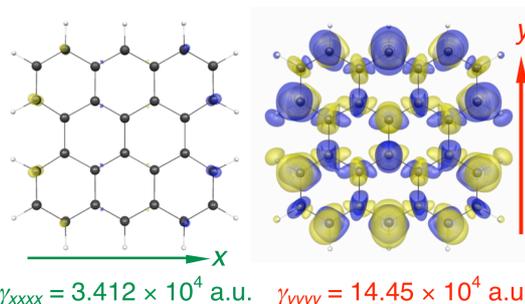


図7. グラフェンの γ 計算値 (直交成分)。

最終年度の前年度において以上のように新しい系や荷電、スピン状態による新しい制御指針の検討の可能性が現れてきたため。これらの結果を踏まえてさらに検討する物質系や現象を拡張し最終年度前年度申請を行った。

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40件)

[1] M. Nakano (1 番目), T. Kubo (8 番目), K. Kamada (9 番目), 他 9 名, Intermolecular interaction effects on the second hyperpolarizability of open-shell singlet diphenalenyl radical dimer, Chem. Phys. Lett. 454, 97-104 (2008) 査読有.

[2] 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.

[3] M. Nakano (1 番目), Takashi Kubo (7 番目), Kenji Kamada (8 番目), 他 11 名, Second Hyperpolarizabilities of Singlet Polycyclic

Diphenalenyl Radicals: Effects of the Nature of the Central Heterocyclic Ring and Substitution to Diphenalenyl Rings, *J. Phys. Chem. A*, 111, 9102-9110 (2007) 査読有.

[4] 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.

[5] 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.

[6] T. Kubo (1 番目), M. Nakano (5 番目), 他 6 名, Syntheses and Characterizations of Acetylene-Linked Bisphenalenyl and Metallic-like Behavior in Its Charge Transfer Complex, *Chem. Asian. J.* 2007, 2, 1370-1379 (査読有).

[7] M. Nakano (1 番目), T. Kubo (7 番目), K. Kamada (11 番目), 他 11 名 Origin of the enhancement of the second hyperpolarizability of singlet diradical systems with intermediate diradical character, *J. Chem. Phys.* 125, 074113-1-9 (2006) 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, R. Kishi, H. Fukui, T. Minami, K. Yoneda, H. Takahashi, Theoretical Study on Open-Shell Nonlinear Optical Molecular Systems and a Development of a Novel Computational Scheme of Exciton Dynamics, AsiaNANO 2008, Biopolis in Singapore, November 4 (2008).

[3] 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).

[4] 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).

[5] M. Nakano, R. Kishi, A. Takebe, M. Nate, H. Takahashi, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne E. Botek, Second Hyperpolarizabilities (γ) of 1,3-Dipole Systems: Diradical Character Dependence of γ , ICCMSE 2007, Corfu, Greece, invited, Sep. 26 (2007).

[6] M. Nakano, Theoretical and Computational Design of Open-Shell Nonlinear Optical Systems,

M. Nakano, Multi-scale and Large-scale Simulation in DoD Materials Science, MITRE Cooperation, McLean, VA, USA, Invited, June 14 (2007).

[7] M. Nakano, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek and K. Yamaguchi, Theoretical Study on the Second hyperpolarizabilities of Diphenalenyl Radical Systems, ICCMSE 2006, Greece, invited, Oct. 31 (2006)

〔図書〕 (計 2 件)

[1] "Atoms, Molecules and clusters in electric fields, theoretical approaches to the calculation of electric polarizability", ed. by George Maroulis, Series in Computational, Numerical and Mathematical Methods in Sciences and Engineering - Vol. 1, Imperial College Press, 2006, 総ページ数 679

Chapter 10, Third-order nonlinear optical properties of open-shell and/or charged molecular systems, M. Nakano pp.337-404

〔その他〕

受賞

[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>

ホームページ等

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

<http://unit.aist.go.jp/photonics/ci/groupppg.htm>

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/kubo/Start.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・光技術

研究部門・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