

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：14401
 研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2009～2012
 課題番号：21350011
 研究課題名（和文） 開殻分子系の開殻因子、荷電・スピン状態を制御因子とする新規非線形光学物質の設計
 研究課題名（英文） Design of novel nonlinear optical substances based on the controlling parameters of open-shell character, charge and spin states
 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（和文）：実験値に基づくジラジカル因子 y （開殻性の指標）の推定式を用いて複数の系を検討し、実験値と計算値の y の間に強い相関を見出した。新規の開殻三次非線形光学系として、（1）グラフェンを含む多環芳香族炭化水素と（2）遷移金属-金属結合系を検討し、開殻性と分子構造、電場引加効果、置換基導入効果、スピン状態依存性の解明を行った。（1）については幾何構造と開殻性の相関を明らかにし、（2）では元素の種類と寄与する $d\sigma$ 軌道の三次非線形光学物性に対する効果を初めて明らかにした。実験家と協力し、（1）の開殻性をもつゼトレン系について二光子吸収測定を行い、我々の理論の妥当性が確かめられた。

研究成果の概要（英文）：The strong correlation between experimental and theoretical diradical characters (y) is observed for several real molecular systems. As a novel class of open-shell third-order nonlinear optical (NLO) molecules, we investigate (1) polycyclic aromatic hydrocarbons including graphenes, and (2) transition-metal-metal compounds in order to clarify the relationship between open-shell character and molecular structures as well as the effects of external field, donor/acceptor substituents and spin states on the NLO properties. In (1), the relationship between the molecular architecture and open-shell character is clarified, and in (2) the effects of atom species and $d\sigma$ - $d\sigma$ contributions to NLO properties are revealed. In collaboration with experimentalists, we measured the two photon absorption cross sections of zethrenes and confirmed our theoretical prediction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2010 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2012 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

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：開殻系、ジラジカル、電場効果、非線形光学、密度汎関数法、Ab initio MO 法、遷移金属、グラフェン

1. 研究開始当初の背景

我々は、平成 21 年度に最終年度となった基盤研究 (B) において、理論化学に基づく

理論先導型の研究により、(i) 一重項開殻分子系の三次非線形光学 (NLO) 特性がその開殻性 (ジラジカル因子) と相関すること、(ii)

中間ジラジカル性をもつ開殻一重項分子系が従来の開殻分子系に比べて遥かに大きな三次 NLO 特性を示すこと、を世界で初めて予測し、「開殻系の非線形光学」の研究領域を切り拓いた。さらに実験家と協力して、高精度量子化学計算に基づいて大きな NLO 特性を示すと予測された実在系フェナレニル基をラジカル源とする安定一重項ジラジカル化合物 (図 1) の合成とその二光子吸収特性 (三次非線形光学特性) の測定から、この種の間接ジラジカル性をもつ系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いだした。二光子吸収現象は、二つの光子を同時に吸収する現象であり、強いレーザー光を用いて初めて発現する現象で、近年、三次元光造形、三次元データストレージなどの情報材料への応用や、光線力学療法等の医用応用など広範囲な用途が見込まれている。それまでの研究において、開殻因子の一つであるジラジカル因子と基底-励起状態間、励起状態間のエネルギー差や遷移モーメント、スピン状態との関係が明らかになり、これらジラジカル因子を制御あるいは指標パラメータとして様々な電子物性との相関が見出され、化学的物理的摂動により制御可能な開殻分子からなる新規非線形光学物質の設計が可能になることが示唆された。当時、新規機能性物質として注目を浴びつつあったナノグラフェン系においても、ジグザグ端に局在する電子分布が一重項開殻状態にあることが予測され、これがナノグラフェンの特異な電子状態およびそれに基づく興味深い物性の起源であることが明らかにされつつあった。さらに、従来からよく知られているように多核金属錯体中の遷移金属間の結合は、その強さ (開殻の程度) が様々な中間ジラジカル性を示すものが多く、特異な構造や物性をもつ系が数多く実在している状況であったが、これらの NLO 特性に関しては開殻性の見地からの研究は殆ど皆無であった。以上のように、ジラジカル性と物性の相関について数多くの興味深い知見は得られていたが、国内外でそれらを統一的に扱った研究は未だなく、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。

2. 研究の目的

本研究では、従来の開殻分子系ではなく、開殻分子からなる超分子および分子集合体の非線形光学特性について、開殻の程度を表す開殻因子や荷電・スピン状態に対する依存性を解明し、化学的修飾によるこれらの因子の制御に加えて、外部電磁場に対する依存性についても解明する。理論化学、合成、測定の三分野の協力のもと開殻因子と荷電・スピ

ン状態を制御因子とする新規非線形光学物質の設計および制御指針の確立と創成を目的とする。

先に述べたように一重項ジラジカル分子種の非線形光学特性に関する研究は提案者らが世界に先駆けて開拓してきた分野であり、本研究は、それを発展させて、開殻因子、荷電・スピン状態を制御パラメータとする新規の非線形光学物質の創成を目指す点で独創的である。さらに本研究の鍵となるジラジカル因子はこれまで理論上の値としてしか得られないものであったが実験家との共同により実験的決定法の確立を目指す視点も前例のないことである。加えて新たな開殻性分子としての多核金属錯体、グラフェン等の分子設計と、物理的摂動 (外場印加)、化学的修飾 (置換基導入など) による荷電・スピン状態や開殻因子の変化を通した新たな制御指針を提案することで新しい非線形光学材料の設計指針の確立が期待される。

3. 研究の方法

研究計画は大きく分けて次の 3 つからなる。

(I) 複数の一重項ジラジカル分子 (ジフェナレニルラジカル等) に関して、実験結果からジラジカル因子 γ を決定する方法を確立し、理論計算から得られる γ 値との相関を解明する。

(II) 一重項ジラジカルモデル系のジラジカル因子の外部電場印加などの物理的摂動および置換基導入などの化学修飾に対する依存性を明らかにする。そのためこれらの系の電子状態を高精度に記述でき実在の大サイズの系にも適用可能な理論計算手法・解析法の確立を行う。これらの結果をもとに物理的・化学的摂動によるジラジカル因子の制御可能性を検討する。

(III) (II) の結果を用いて、新しい開殻一重項系として遷移金属錯体や複数の開殻ユニットを含む分子系を考察する。外部電場印加や化学修飾、複数のスピン状態や荷電分布の変化に対する開殻性と γ の依存性を系のサイズ依存性ととも解明する。

これらの結果をもとに、非線形光学特性を発現する分子系の開殻因子の物理的・化学的摂動による制御可能性を解明し、これらの機能性の発現・制御法の確立を目指す。以上のように本研究は、(A) 理論計算化学に基づく基礎式の導出と高精度計算による予測、(B) (A) に基づく具体的な化合物の合成、(C) その物性量の測定からなるため、それぞれの分野で実績のある中野 (A)、久保 (B)、鎌田及び太田 (C) からなる研究組織を構成する。

(I) では、2 サイトジラジカルモデルより導出した式 (1) をもとに実験と計算により時

ラジカル因子を求め、それらの相関を検討することでジラジカル因子の実験的推算法の確立を目指す。

$$y = \sqrt{1 - \left(\frac{E_{S(u)} - E_T}{E_{S(g)}} \right)^2} \quad (1)$$

ここで、右辺の $E_{S(g)}$ は、二光子遷移許容の高い一重項状態 (g 対称性) の励起エネルギー、 $E_{S(u)}$ は、一光子遷移許容の低い一重項状態 (u 対称性) の励起エネルギー、 E_T は三重項状態 (u 対称性) の励起エネルギーを表す。これらの量は実験により得ることが可能であるが、特に $E_{S(g)}$ の決定には、二光子吸収スペクトルの精密な測定が必要になる。これまでの研究で得られた安定な一重項ジラジカル種ジフェナレニルラジカル分子 (図1) には計算により様々なジラジカル性を有することが予想されており、実験値と式(1)から得られたジラジカル因子 $y(\text{exp})$ と計算値 $y(\text{theor})$ の相関を調べることで式(1)の妥当性が明らかにできる。

(II)では、一重項ジラジカル系のジラジカル因子の物理的・化学的摂動による変化の解明とそれを介したNLO物性の制御を目的として研究を行う。第一に、外部静電場下でのジラジカル分子の2サイトモデルを構築し、2電子2軌道を活性空間とした Valence configuration interaction (VCI) 法を用いて、基底及び励起状態の各種物性量の外部電場強度およびジラジカル因子依存性を解明する。次に静電場下での H_2 分子の解離やエチレンの結合軸周りのれじれモデルの高精度量子化学計算を行い、得られた結果の信頼性を確認する。さらにジフェナレニルラジカル分子等の実在系に対して、外部静電場依存性を長距離補正スピン非制限密度汎関数法 (LC-UBLYP) と有限場法を用いて検討し、静電場印加に対するジラジカル因子と γ の変化を明らかにする。また、このような外場印加系はドナー/アクセプター置換基を導入した非対称電荷分布をもつ開殻一重項系のモデルともみなせるため、ドナー/アクセプター置換基導入効果も検討する。

(III)では新しい開殻一重項系として、(1) グラフェンナノフレークを含む多環芳香族炭化水素 (PAH)、(2) 遷移金属-金属結合をもつ二核錯体系、の三次非線形光学特性について、開殻性と分子構造、スピン/荷電状態、電場効果、置換基導入効果、に焦点を絞り研究を行う。(1)では、開殻ユニットが複数一次的に連結されたマルチラジカル性を有すると予測される系について取り上げ、サイズ依存性についても開殻一次元系との比較を通して解析する。(2)では、比較的弱い多重結合の開殻性と γ の関係、さらに結合長依存性や元素の違いによる効果

等を検討する。以上の解析を通して、開殻非線形光学物性を示す新たな実在化合物群の探索を行う。実験サイドとの共同研究では、我々の理論により開殻性に基づく三次非線形光学特性の増大が予測されていたゼトレン系についてさらに多くの類似化合物の二光子吸収を測定し、理論の妥当性を検討する。

4. 研究成果

平成 21 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) 式(1)に基づき実験値に基づくジラジカル因子の決定を行った。図1に示す分担研究者の久保らにより合成された開殻一重項性を有する安定なジフェナレニル化合物について、分担研究者の鎌田らにより2光子吸収、一光子吸収、ESR等の測定を行い、式(1)の右辺の励起エネルギーを求め、 y (実験値) を求めた。一方、 y の理論値は、スピン射影非制限 Hartree-Fock (PUHF) 法による自然軌道の最低非占有軌道 (LUNO) の占有数より求めた。さらに、他の様々なジラジカル性を持つと期待される複数の化合物に関してもこれらの測定を行い、また文献からの実測値をもとに y (実験値) を求めた。以上、実験値と理論値をプロットしたところ、絶対値は一致しなかった (理論値は実験値の約2倍) が両者の間には強い線形の相関が見られた (図2)。この原因としては、式(1)が2軌道2電子モデルをもとに導出された点、使用した計算値がPUHF法である点などが考えられるが、強い線形相関が認められたということは、系の相対的な開殻性を評価する観点からは十分、実用的と考えられる。以上のように、開殻分子の結合特性を特徴づける最も重要な因子であるジラジカル因子 y を実験値に基づいて推定する方法を初めて示すことに成功した。この結果は、これまで複数の実験結果の特徴のみから定性的に論じていた開殻性について実験に基づいて定量的な評価ができる道を拓くことに貢献した。

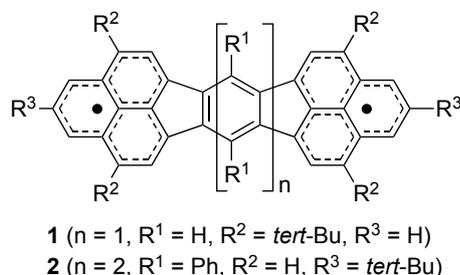


図1. ジフェナレニルラジカル化合物 (1:Bu-IDPL, 2:PhBuNDPL)

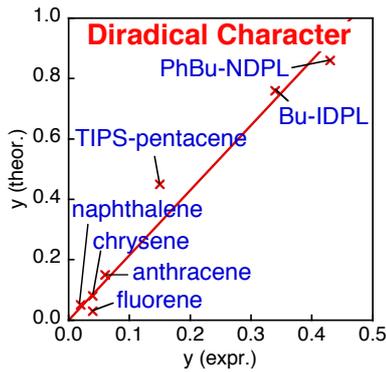


図2. $y(\text{expr.})$ と $y(\text{theor.})$ の相関

(2) グラフェン等を含む縮環化合物のジラジカル性と三次非線形光学物性(第二超分極率 γ)との相関について、スピン分極型密度汎関数法により解析した。ほぼ同サイズのヘキサゴナルグラフェンナノフレイク(HGNF)(図3)についてエッジ構造の違いの効果を調べたところ、中間開殻構造を与えるジグザグエッジ HGNF が閉殻構造を与えるアームチェアエッジ HGNF に比べて大きな γ を与え、我々の設計指針に従うことが判明した。このエッジの違いによる開殻性の違いは定性的に共鳴構造における Clar の sextet 構造(共鳴構造中、形式的に描ける芳香族環構造の数)の数の違いに基づいて予測できることが分かった。

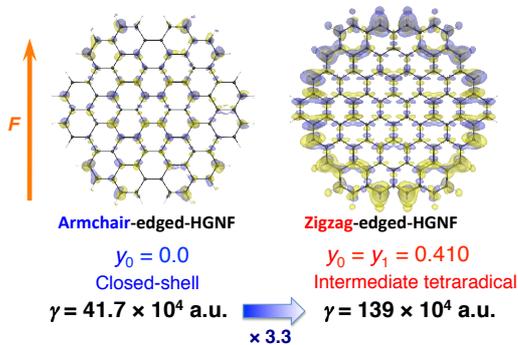


図3. HGNF のジラジカル因子 y_0 と γ 。 γ 密度 (γ への空間的寄与) も示す。

三角形 GNF を2つ結合した2つのタイプ-rhombic GNF と bow-tie GNF (図4) について、結合様式の違いによる開殻性と γ の違いを検討した。Clar の sextet に基づいて rhombic タイプは中間開殻性、bow-tie タイプは完全開殻と予想されたが、計算によりそれを支持する結果が得られ、 γ の大きさも $y-\gamma$ 相関に従うことが判明した。また高スピン(3重項)にすると、中間開殻は著しく γ の値が減少したが、完全開殻の方は殆ど変化がなかった。これは Pauli の排他律と開殻電子の空間分布から説明可能であり、我々の

設計指針にも従う。

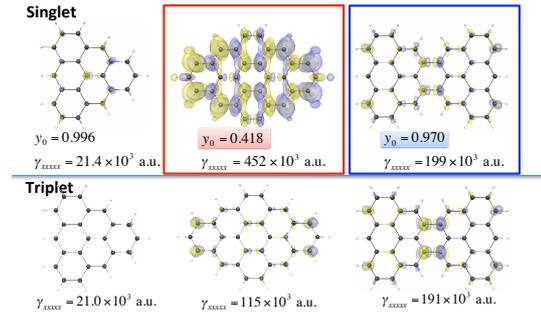


図4. 三角形 GNF ユニットと2連結 GNFs (rhombic, bow-tie タイプ) のジラジカル因子 y_0 と γ 。1重項、3重項の場合を示す。

以上の結果、GNF においてはエッジの効果だけでなく、その幾何構造が開殻性を決定する重要な因子であり、これは共鳴構造における Clar の sextet 構造をもとに予想できることが分かった。得られた結果は我々の $y-\gamma$ に従うことも判明した。1重項から3重項に変化させると、中間開殻状態の系では γ が顕著に減少したが、完全開殻状態ではそのような減少は見られなかった。これらの結果は、GNFに基づく系の開殻性とNLO物性の構造-特性相関の基礎を与えると考えられる。

(3) 一重項ジラジカルモデル系のジラジカル因子の物理的・化学的摂動による変化の解明を行った。第一に、開殻分子系への外部静電場印加効果を調べた。ジラジカル分子の2サイトモデルを構築し、その局在化自然軌道基底を用いた Valence configuration interaction (VCI)行列を対角化することにより、基底状態や励起状態に関する諸物性量(励起エネルギー、遷移モーメント、双極子モーメント)をジラジカル因子、外場強度により記述し、第二超分極率 γ のジラジカル因子依存性の外部静電場強度による変化を解明した。外部静電場の強度に関わらず中間ジラジカル性を持つ領域で γ の値は極大をとり、その値は電場強度とともに著しく増大した。また、極大をとるジラジカル因子(静電場なしの場合の値)は電場強度とともに増大した。Half metallicity で考慮される程度の電場強度により、静電場なしの γ の極大値に比べて数十倍の増大が予測された(図5)。これは、静電場なしの閉殻系に比べると、静電場ありの中間ジラジカル系で2桁以上の巨大な γ の増大が生じることを示唆している。この原因は、基底状態と第一励起状態間の仮想遷移過程の寄与の増大にあり、で電場印加による第一励起エネルギーの低下と双極子モーメント差の増大により引き起こされることが判明した。実際に、 H_2 分子の解離(full CIにより計算)やエチレンの結合軸周

りのれじれ (UCCSD(T)により計算) によりジラジカル因子を変化させたモデルにおいて静電場を印加したところ同様の傾向が得られ、本モデルの結果の妥当性が示された。また、このような外場印加系はドナー/アクセプター置換基を導入した非対称電荷分布をもつ開殻一重項系のモデルともみなせるため、非対称開殻一重項系における巨大な非線形光学効果も予測される。実在系であるジフェナレニルラジカル IDPL への電場印加効果、ドナー/アクセプター置換基導入効果を検討したところ、閉殻系に比べて顕著な増大効果が得られた (図6)。今後の開殻非線形光学分子の新しい設計指針へと繋がるだけでなく、外部静電場のオン/オフによる NLO スイッチへの応用が期待できる。

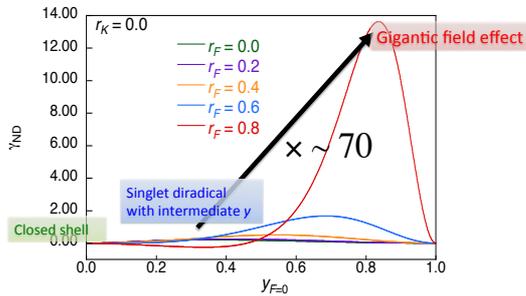


図5. 無次元化電場強度 (r_F) による γ のジラジカル因子 $\gamma_{F=0}$ 依存性。

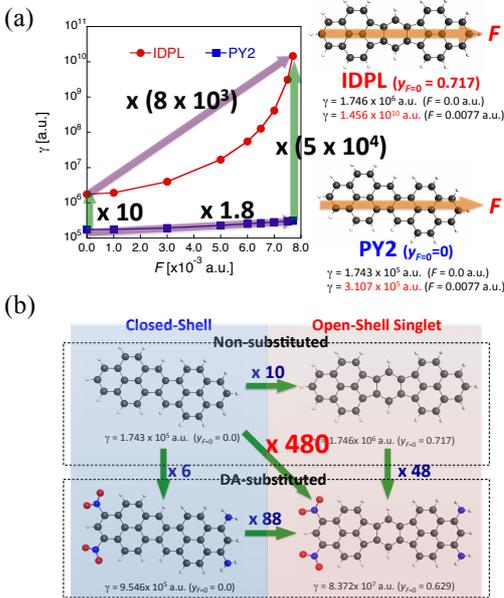


図6. IDPL(開殻系)とPY2(閉殻系)の γ に対する外部静電場印加効果(a)とドナー(NH₂)/アクセプター(NO₂)置換基導入効果(b)。

(4) ジフェナレニルユニットを接合した1次元グラフェンナノフレークやアセチレンリンカーで連結した超ポリエンモデルの計算を行い、その接合様式により開殻性を制御できることを見出した。通常の閉殻一次元系

とは顕著に異なるマルチラジカル性に対応した三次非線形光学特性 γ の増大が見られた。また高スピン状態にすると γ が劇的に大きさが減少し、一方、荷電欠陥を導入すると γ の符号が反転し、大きさは顕著に増大することがわかった。

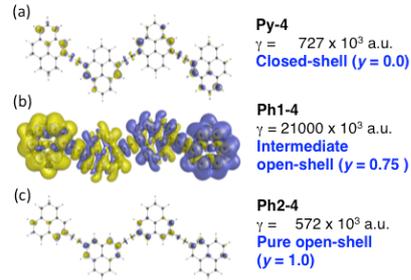


図7. 一次元閉殻/開殻超分子系の γ と γ 。

(5) 遷移金属結合系について長距離補正密度汎関数法の領域分割パラメータの最適値が有機系と異なることが判明した。寄与の σ 、 π 、 δ 軌道軌道への分割により、これらの系の開殻性と γ の関係は主に σ 結合の開殻性と原子間距離に支配されていることを初めて明らかにした。今後、リガンドの効果や多核金属錯体への展開を行う予定である。

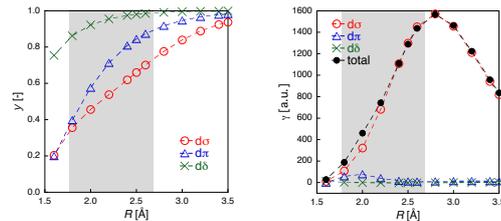
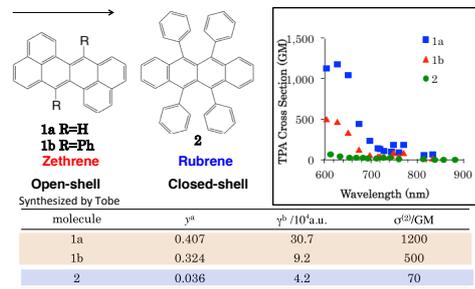


図8. Cr(II)-Cr(II)の γ と γ の結合距離依存性

(6) 実験によるゼトレン系の測定結果が複数得られたので、その機構解明と我々の設計指針の妥当性を検証するため、実在系について高精度計算による γ の算出を行い、その起源が中間ジラジカル性にあること、その大きさは幾何構造に依存することを見出した。



^a γ is calculated by UHF/6-31G*. ^b γ is calculated by LC-UbLYP/6-31G*.

図9. ゼトレンの γ と三次 NLO 特性 (TPA 実測値と γ 理論値)。

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 85 件)

- [1] K. Yoneda, M. Nakano(2 番目), 他 2 名, The Odd Electron Density Is the Guide toward Achieving Organic Molecules with Gigantic Third-Order Nonlinear Optical Responses, *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 3338-3342 (2012) 査読有. DOI: 10.1021/jz301573j
- [2] M. Nakano(1 番目), T. Kubo(8 番目), K. Kamada(10 番目), et al., (Hyper) polarizability density analysis for open-shell molecular systems based on natural orbitals and occupation numbers, *Theoret. Chem. Acc.* 130, 711-724 (2011) 査読有. DOI: 10.1007/s00214-011-1064-z
- [3] H. Fukui, M. Nakano(2 番目), Y. Shigeta, B. Champagne, Origin of the Enhancement of the Second Hyperpolarizabilities in Open-Shell Singlet Transition Metal Systems with Metal-Metal Multiple Bonds, *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 2063-2066 (2011) 査読有. DOI: 10.1021/jz2007897
- [4] M. Nakano(1 番目), T. Kubo(7 番目), 他 6 名, Third-Order Nonlinear Optical Properties of Open-Shell Supermolecular Systems Composed of Acetylene Linked Phenalenyl Radicals, *J. Phys. Chem. A*, 115, 8767-8777 (2011) 査読有. DOI: 10.1021/jp205259p
- [5] M. Nakano (1 番目), T. Kubo (7 番目), K. Kamada(10 番目),他 8 名, Giant enhancement of the second hyperpolarizabilities of open-shell singlet polyaromatic diphenalenyl diradicaloids by an external electric field and donor-acceptor substitution, *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 1094-1098 (2011) 査読有. DOI: 10.1021/jz200383a
- [6] M. Nakano(1 番目), K. Kamada(5 番目), and T. Kubo(6 番目),他 3 名, Giant electric field effect on the second hyperpolarizability of symmetric singlet diradical molecules, *J. Chem. Phys.* 133, 154302-1-15 (2010) 査読有. DOI: 10.1063/1.3488229
- [7] A. Konishi, M. Nakano(3 番目), T. Kubo(12 番目), 他 8 名, Synthesis and characterization of teranthene: a singlet biradical polycyclic aromatic hydrocarbon having Kekule structures. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 11021-11023(2010) 査読有. DOI: 10.1021/ja1049737
- [8] K. Kamada(1 番目), T. Kubo(4 番目), M. Nakano(9 番目),他 6 名, Singlet diradical character from experiment, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 937-940 (2010) 査読有. DOI: 10.1021/jz100155s
- [9] M. Nakano (9 名中 1 番目), T. Kubo (5 番目), K. Kamada (6 番目) et al., Remarkable two-photon absorption in open-shell singlet systems, *J. Chem. Phys.* 131, 114316-1-7 (2009) 査読有. DOI: 10.1063/1.3225202

〔学会発表〕 (計 220 件)

- [1] M. Nakano, Diradical Character View of Singlet Fission, Singlet Fission 2012 Workshop, Peaceful Valley Ranch and Conference Center, Lyons, Colorado, 2012 Jun 17-20, Invited talk_
- [2] M. Nakano, et al., One- and Two-Photon

Absorptions in Open-Shell Singlet Systems, ICCMSE 2009, Hotel Rodos Palace, Rhodes, Greece, Sep. 29, Invited talk

〔図書〕 (計 2 件)

Masayoshi Nakano, Development of a Quantum Chemical Method Combined with a Theory of Solutions-Free-Energy Calculation for Chemical Reactions by Condensed Phase Simulations: In, John R. Sabin and Erkki Brandas, Eds., *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称: 二光子吸収材料

発明者: 中野雅由、久保孝史、鎌田賢司、太田浩二、山口兆、中筋一弘、森田靖、岸亮平、清水章弘

権利者: 独立行政法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 5 0 1 1 6 9 9

取得年月日: 平成 24 年 6 月 1 5 日

国内外の別: 国内

〔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>

<http://unit.aist.go.jp/ubiqen/gpd/index.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・ユビキタスエネルギー研究部門・

上級主任研究員

研究者番号: 90356816

(H21-H22 連携研究者、H23 以降研究分担者)

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

(3) 連携研究者

太田 浩二 (OHTA KOJI)

独立行政法人産業技術総合研究所・関西セ

ンター・ユビキタスエネルギー研究部門・

光波制御デバイスグループ長

研究者番号: 20356637

(H21-H22 研究分担者として参画)