

平成 29 年 6 月 8 日



愛知工業大学 Tel : 0565-48-8177



早稲田大学 Tel : 03-3202-5454

「有機中性ラジカル集合体による近赤外光吸収材料の創成と 量子化学的機構解明・物性評価に成功」

ポイント

- 従来知られていない分子間相互作用を起点とする近赤外光吸収材料の設計・具現化とその実験的機構解明に成功
- 従来の量子化学計算手法では困難だった大規模集積系での励起状態計算に成功、近赤外光吸収の実測値を再現
- 開殻有機分子の開発と大規模量子化学計算による有機電子材料の物性評価手法の融合による新規材料設計に期待

愛知工業大学の森田靖教授および早稲田大学の中井浩巳教授は、新規に合成した空気中でも安定に取り扱うことができる有機中性ラジカル（注 1）が多数積層した一次元集積体（ π 積層ラジカルポリマー、図 1）が、近赤外領域に強い光吸収帯を示すことを発見し、単結晶を用いた偏光スペクトルの測定からその機構を実験的に解明しました（図 2）。さらにこの物質について、最大で 60 分子、4,380 原子から成る大規模な開殻有機分子集積体を対象とした量子化学計算（注 2）を実施し、近赤外光吸収の発現機構を理論的に解明するとともに、実験的に観測された近赤外光吸収特性の再現に成功しました。

通常の有機分子は紫外から可視領域に強い光吸収特性を示します。より低エネルギーの近赤外光を吸収するためには、分子そのものの骨格を大きくしたり、分子内の電荷移動遷移を引き起こす特殊な官能基を分子に導入する必要があります。森田教授らは、「有機中性ラジカル」という特殊な電子状態にある有機分子（ π 電子数は 25 個）を自己集合的に超分子化させることで、近赤外光吸収特性を実現しました。本研究で実現された近赤外光吸収を示す有機分子集合体は、近赤外光を用いた太陽電池やセンサー、医療分野での新検査技術の開発への貢献が期待されます。また、分子集積体の理論計算では、扱う分子数を多くすると計算処理時間が爆発的に増大してしまうため、より小さな集積系でしか計算できませんでした。中井教授らはこの問題を克服するために、分割統治法（注 3）と呼ばれる計算手法を開発することで、計算量を原子数に比例する程度まで削減し、60 分子の集合体の計算を実現しました。本研究を通して、この計算手法は開殻および開殻有機分子から構成される様々な大規模集合系の物性解析・予測を可能とし、新規材料の研究開発に応用できることが示されました。

本研究成果は、平成 29 年 6 月 8 日（英国時間）にイギリス科学誌 *Nature* の姉妹誌である「npj Quantum Materials」のオンライン速報版で公開されました。

本研究成果は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）の以下の事業・研究領域の二つの研究グループの共同研究によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 チーム型研究（CREST）

研究領域：「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」

（研究総括：玉尾皓平 理化学研究所 研究顧問・グローバル研究クラスター長）

研究課題名：「安定な有機ラジカルの蓄電および光電変換材料への応用」

研究代表者：森田 靖（愛知工業大学 教授）

研究期間：平成24年10月～平成30年3月

研究内容：有機中性ラジカルという特殊な電子状態を持つ有機分子を基盤とする先端的物質開拓により、二次電池や光電変換材料などの次世代有機電子デバイスの開発に向けた新しい学術的基礎の構築と、資源・環境問題の解決に向けた元素戦略アプローチを推進する。

研究課題名：「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」

研究代表者：中井 浩巳（早稲田大学 教授）

研究期間：平成24年10月～平成30年3月

研究内容：理論的基盤として相対論的量子化学理論を確立し、さらに理論的手法を用いて元素の特性を理解し、革新的な機能を持つ物質・材料を設計することを目的とする。

<研究の背景と経緯>

可視光線と赤外線の間領域に波長を持つ近赤外光は、センサーや光通信などの電子デバイスにおいて広く利用されており、さらに生体イメージングなど、医療分野での活用も近年活発に研究されています。その中で、近赤外光に対して吸収特性を持つ有機電子材料の開発が注目を集めています。通常の有機物は、波長 200–800 nm の紫外光から可視光領域の光しか吸収できません。より低エネルギーの近赤外領域まで吸収波長を伸ばすためには、分子そのものの骨格を大きくして π 電子構造を拡張することで分子内の励起エネルギーを小さくしたり、分子内に電子ドナー部位とアクセプター部位を共存させることで分子内電荷移動遷移を起こす必要があります。また、有機分子を配位子として持つ金属錯体における金属–配位子間電荷移動遷移を活用する手法も古くから知られています。このように従来から知られている近赤外光吸収材料の設計指針は、分子内の電子状態の制御が起点となっていることから、材料設計が複雑であり物質合成も容易ではありません。また、従来の近赤外光吸収特性は溶液状態で発現されるものが大部分であり、デバイス作製や機能制御が複雑です。これらの設計指針とは大きく異なり、有機分子を非共有結合で集積化させて超分子を合成することで π 電子構造を拡張するアプローチも考えられます。しかし、閉殻型電子構造を有する一般の有機分子では分子同士の相互作用が弱いために、800 nm より低エネルギーの光吸収を可能にするような集積構造の構築は非常に困難でした。

有機中性ラジカルは、広く知られている閉殻型電子構造を有する有機分子とは異なり、奇数個の電子を有することから（開殻型電子構造）一般に空気中では不安定な短寿命の化学種と認識されています。愛知工業大学の森田靖教授らの研究グループは、トリオキソトリアンギュレン（以下 TOT, 図 1a）という、ベンゼン環が多数集まった縮合多環構造を持つ有機中性ラジカルを独自に設計・合成しました。TOT 類は電子スピンの非局在性に起因する熱力学的安定性を有することから、空気中においても摂氏 300 度程度まで安定に存在することができます。また、三角形の分子構造に基づくトポロジー的対称性に起因した縮退したフロンティア軌道を有することに着目して、TOT 類をリチウムイオン二次電池の正極活物質に用いた二次電池を森田教授らは合成し、高い電気容量とサイクル特性をこれまでに実現してきました（*Nature Materials* 2011 年）。この優れた二次電池特性は、TOT 類が有する非局在型電子スピン構造に起因する多中心の炭素–炭素化学結合（多重 SOMO–SOMO 相互作用）による自己集合的な分子認識によって形成される TOT 類の一次元集積体（ π 積層ラジカルポリマー、図 1b）の安定性や電解液への低い溶解性に大きく依存していることをこれまでに明らかにしてきました。

有機分子が示す光吸収などの物性を解析したり予測したりする有効な手段として、量子化学に基づいた理論計算（量子化学計算）が広く活用されています。この方法は分子個々の性質を理解するには適していますが、非常に大きな分子や分子をたくさん集めた集合体構造を計算しようとするると、計算量が原子数の増加とともに急激に大きくなるため、最新のコンピュータを使用しても計算が完了しないという大きな問題がありました。そのため、実用有機材料であるポリマーや分子集積体についての物性・機能評価は、小さな部分骨格の計算結果を経験的に拡張したり外挿するという間接的な手法に従来は頼らざるを得ませんでした。

<研究の内容>

今回森田教授らは、縮合多環分子構造と非局在型電子スピン構造を有する有機中性ラジカル TOT 類の強い自己集合能によって形成される一次元 π 積層ラジカルポリマーの物性に着目した研究を行いました。これまでに合成に成功している *tert*-ブチル置換 TOT に加えて、新たに *n*-BuO 置換 TOT 中性ラジカル (図 1a) の合成に今回初めて成功しました。結晶構造解析の結果、この新しい TOT 誘導体においても一次元 π 積層構造が構築されていることがわかり、TOT 結晶における高い一般性を見出しました。光吸収特性を調べた結果、両方の TOT 中性ラジカルとも 1100 から 1500 nm の近赤外領域に吸収極大を持つ、強い光吸収を有することを見出しました (図 2a)。電荷を有していなく π 電子数が 25 個という小分子で構成される単成分の有機化合物による近赤外光吸収特性を初めて具現化しました。森田教授らは、単結晶の偏光反射スペクトルを実験室内機器や放射光 (SPring-8, BL43-IR) を用いて測定することにより (図 2b)、この近赤外光吸収特性の起源が一次元積層方向の電荷移動遷移であることを実験的に明らかにしました。

早稲田大学の中井浩巳教授の研究グループは、この TOT 誘導体の一次元 π 積層ポリマーの近赤外光吸収について機構をさらに明らかにするために、結晶構造から抽出した集積構造に対して量子化学計算を行いました。その結果、単占分子軌道 (SOMO) という有機中性ラジカルに特有の分子軌道が分子間で強く相互作用することにより、分子間に広がった新たな分子軌道が生成し、電子がそれらの軌道間で遷移することにより近赤外光吸収が発現することがわかりました。さらに、分子が多く積み重なるにつれて励起エネルギーが小さくなり、吸収される光の波長が長くなることが予想されました (図 3)。さらに中井教授らが独自に開発した、大規模な系を分割し、その部分ごとの計算結果を足し合わせて全体に対する解を得る計算手法「分割統治法」を適用し、集合体の分子数を 60 個、原子数 4,380 個まで大きくした系の計算を実施しました。これにより、分子数に関する外挿などの操作を行わずに実験で得た近赤外吸収を再現することに成功しました。

<今後の展開>

本研究で得られた近赤外光吸収は、森田教授らが長年に渡って研究を続けてきた「電子スピン非局在型有機中性ラジカル」と呼ばれる物質群に関する物質探索の末に得られました。有機中性ラジカルは開殻型電子構造に由来して、電気伝導性や磁性などの通常の有機物では実現できない機能を示す新たな電子材料の候補として注目を集めてきました。しかし、開殻型電子構造に由来する不安定性のために合成が困難であり、機能発現は非常に限られていました。TOT 誘導体は有機中性ラジカルでありながら、普通の閉殻有機物と同程度の高い安定性を持ち、さらに分子間で SOMO 同士が強く相互作用して自己集合化したことにより、近赤外光吸収の実現に至りました。このような成果は、近赤外光吸収を活用した電子デバイスや太陽電池にとどまらず、電気伝導性や磁気的性質に基づいた有機電子材料の開拓において新たな材料設計指針を示すものであり、基礎・応用両面から重要な研究成果です。今回の研究成果は TOT 類が粉末や結晶状態において発現する近赤外光吸収についての実験結果です。この研究をさらに発展させることで、森田教授らは分子配向を制御した TOT 類の真空蒸着薄膜の合成にも成功しており、薄膜状態においても結晶と同様な近赤外光吸収特性を有することをすでに見出しています (特願 2015-139966)。

近年では、実験結果を深く理解するための手段として量子化学計算が利用されています。しかし、光吸収特性の量子化学計算では、標準的な手法では原子数の 3 乗で計算時間が増

加します。このため、本研究で対象とした π 積層ラジカルポリマーのような大規模な集積体は計算が困難であり、小規模な集積体の計算結果を外挿するなどの経験的な補正に頼らざるを得ませんでした。中井教授らは、計算時間を原子数に比例する程度まで削減するために分割統治法の開発を続けてきました。本研究では、最近開発された光吸収特性計算のための分割統治法を応用しました。その結果達成された、60分子、最大4,380原子の大規模系に対する光吸収特性の計算は、極めて挑戦的な試みです。本研究により、量子化学計算は多数の分子が集まることによって発現する性質も扱えることが実証され、有機物質を基盤とする電子材料の計算科学的手法を用いた設計・開発の進展が大いに期待されます。

<参考図>

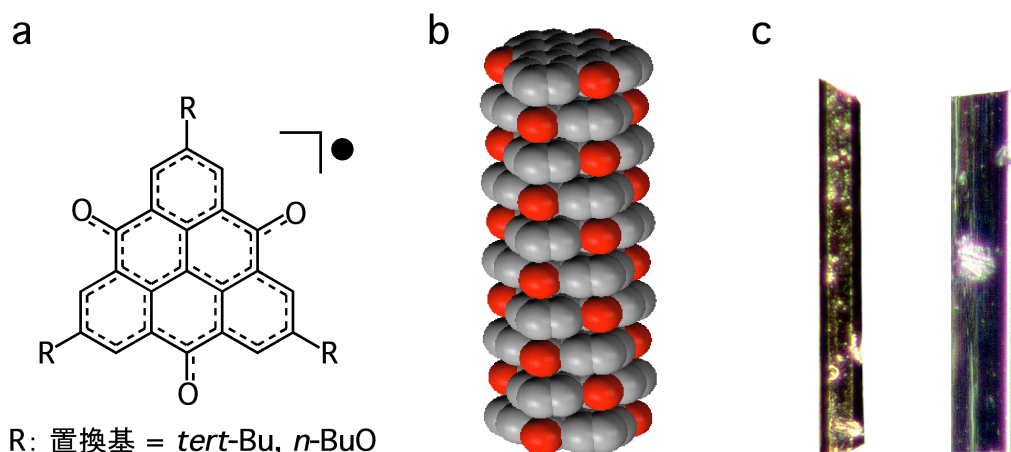


図1 (a) トリオキソトリアンギュレン (TOT) の分子構造。R は分子を修飾する置換基を示し、これにより電子物性や固体中での分子配列を制御できる。分子右上の点はラジカル電子 (不対電子) を示し、分子骨格中の点線は不対電子が分子全体に拡散して分布していることを表す。(b) 結晶構造から抜き出した π 積層ラジカルポリマーの一部 (R = *tert*-Bu, アルキル基は見やすくするために図中では省略している)。平面状のTOT分子が重なって無限に延びた一次元カラム構造 (一次元 π 積層ラジカルポリマー) を形成している。(c) 単結晶の拡大写真: 左, (*tert*-Bu)₃TOT; 右, (*n*-BuO)₃TOT 中性ラジカル。

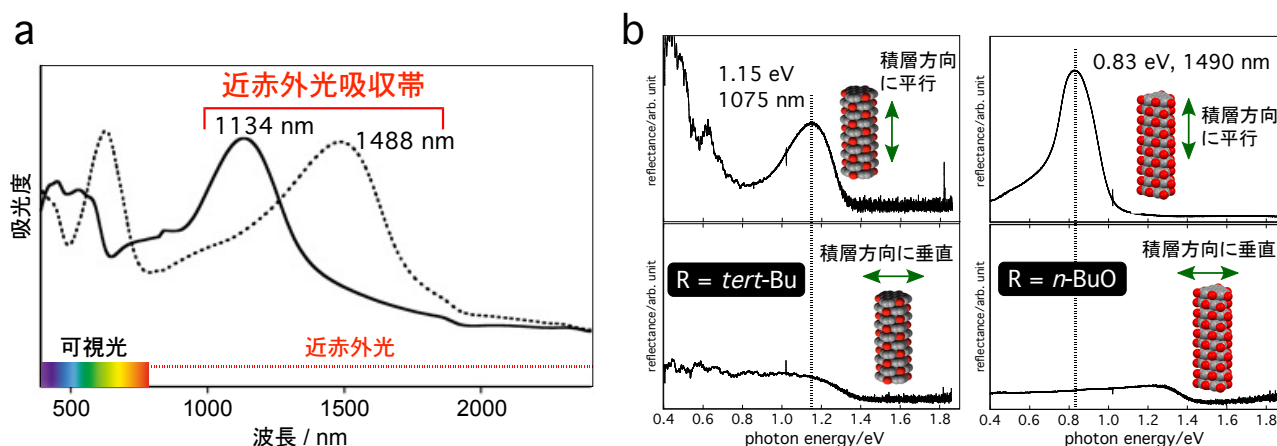


図2 (a) 臭化カリウムペレットで測定した固体 (粉末) 状態での可視から近赤外光領域の吸収スペクトル。実線 ((*tert*-Bu)₃TOT)、点線 ((*n*-BuO)₃TOT)。(b) 2種類のTOT類の単結晶に対して放射光 (SPring-8, BL43-IR) を用いて測定した偏光反射スペクトル。

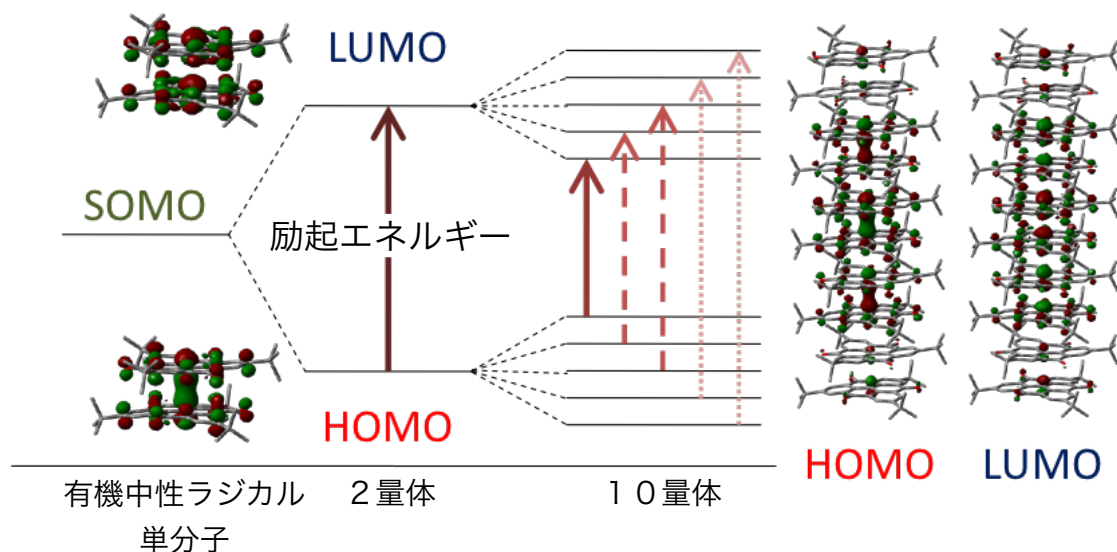


図3 TOT 中性ラジカル分子の積層により分子軌道が変化する様子。中性ラジカル分子1では単占分子軌道 (SOMO) を持つが、それが2つ組み合わさることで新たに2つの分子軌道 (最高占有分子軌道 (HOMO) と最低非占有分子軌道 (LUMO)) が生じ、その間のエネルギー差 (励起エネルギー) が吸収する光の波長に対応する。このラジカル対がさらに積み重なりカラム構造になると、励起エネルギーが縮小していき、吸収する光の波長が長くなる。

<用語解説>

(注1) 有機中性ラジカル

電氣的に中性で不対電子をもつ有機分子で、一般的には有機反応の反応中間体や重合反応の開始剤として扱われている。中性ラジカルは通常、反応性が高く非常に不安定なため、有機電子材料としては不向きとされる。一方で、不対電子に由来して磁性など電子スピンの由来する特有の性質を示すことから、有機中性ラジカルは基礎学術的に重要な物質群であるだけでなく、有機電子材料から医療分野など幅広い応用が期待されており、その安定化や機能開拓について長年活発な研究が行われている。

(注2) 量子化学計算

分子における電子の分布とエネルギーを、シュレーディンガー方程式などの量子力学の方程式を解いて求める計算。分子の構造、反応、物性に関する情報が得られる。現在ではコンピュータを用いた計算が普及しており、そのためのソフトウェアが多数公開されている。

(注3) 分割統治法

問題を小さな部分に分割し、それぞれを解いた結果から全体の問題の解を得る方法。計算科学の様々な場面で利用される。量子化学計算に対する分割統治法は、1991年に Weitao Yang 博士 (現 デューク大学教授) が提唱し、それ以降、より高精度な計算手法や、光吸収特性の計算などに拡張されている。

<論文タイトル>

Near-infrared absorption of π -stacking columns composed of trioxotriangulene neutral radicals

トリオキソトリアンギュレン中性ラジカルから成る π 積層カラムによる近赤外光吸収

DOI: doi:10.1038/s41535-017-0033-8

<研究に関する問い合わせ先>

森田 靖 (モリタ ヤスシ)

愛知工業大学 工学部 教授

〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1 2 4 7

Tel : 0565-48-8878 Fax : 0565-48-8878

E-mail : moritay@aitech. ac. jp

中井 浩巳 (ナカイ ヒロミ)

早稲田大学 理工学術院 教授

〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

Tel : 03-5286-3452 Fax : 03-3205-2504

E-mail : nakai@waseda. jp

<報道担当>

愛知工業大学 総務部広報課

担当 : 中條

TEL: 0565-48-8177

メール: d-koho@aitech. ac. jp

早稲田大学 広報室広報課

担当 : 保谷

TEL: 03-3202-5454

メール: koho@list. waseda. jp