

開殻性に基づく新奇光機能性物質の理論設計

¹大阪大院基礎工, ²分子研

○中野雅由^{1,2}

Theoretical Design of Novel Optical Functional Materials Based on Open-Shell Character

○Masayoshi Nakano^{1,2}

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

【Abstract】 In this talk, I introduce a theoretical design concept for novel optical functional systems, i.e., nonlinear optical (NLO) and singlet fission (SF) materials, based on open-shell character. Open-shell character y , which is well defined in quantum chemistry, is a chemical index ($0(\text{closed-shell}) \leq y \leq 1(\text{pure open-shell singlet})$) indicating “bond weakness” or “electron correlation”. It is theoretically found that NLO properties including two-photon absorption (TPA) are significantly enhanced in the intermediate y region. Subsequently, in collaboration with experimentalists, we have found that atmospherically persistent diradicaloids, bisphenalenyl molecules, exhibit gigantic TPA absorptions, which verified our design guideline. This pioneered a new research field “open-shell NLO materials”. As another example, a diradical-character-based design guideline for efficient SF molecules is introduced. According to this guideline, we have found terylene as a novel SF candidate, which has been found to be good SF systems by recent experiments.

【序】 最近、開殻一重項性を有する新しい物性の発現や新奇物質の設計や創製が盛んに行われるようになってきた[1]。本講演においては、これまで我々のグループで進めてきた、「開殻一重項性をもつ分子系」の電子状態、構造、物性についての「開殻性」に基づく理解、特に、非線形光学 (NLO) [2]と一重項分裂 (SF) [3]に関する光物性と開殻性の相関およびそれに基づく具体的な分子及び分子集合系の理論設計について幾つかの例を挙げて紹介する。

【開殻性に基づく光機能性物質の設計概念】 「開殻性」とは、量子化学で定義される電子状態を特徴づける化学指標の1つであり、結合の弱さ（電子相関の強さ）を表す。一般に、「開殻性」は、自然軌道の占有数により定義され（最低非占有自然軌道 (LUNO) $+i$ の占有数を「ジラジカル因子」 y_i とする）、0（閉殻）から1（完全開殻）までの値をとる[4]。我々は、2サイトからなる一重項2電子2軌道モデルに基づき、各電子状態の励起エネルギーと遷移モーメントのジラジカル因子依存性を解明した。一方、ジラジカル因子は、物理量ではないが、基底状態の電子状態に関する量であり、化学構造や従来の化学概念（例えば、共有結合性、イオン性、共鳴構造、芳香族性など）に基づいて定性的に理解しやす

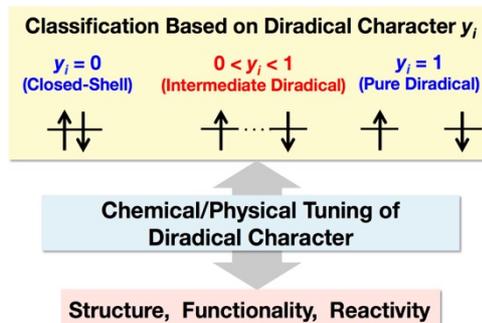


Fig. 1. Diradical-Character-Based Design for Functional Molecular Systems.

い量である。そこで、これらの励起状態が関係する光物理化学現象をジラジカル因子により記述することで、例えば、その物性と構造との相関を従来の化学概念を用いて容易に理解することができ、さらに関連する新物性の発見や制御およびそれらを実現する新奇分子系の設計が容易になると期待される。これが「開殻性に基づく設計概念」の特徴である (Fig. 1 参照)。

【開殻性に基づく非線形光学系と一重項分裂系の理論設計】 三次非線形光学効果の分子レベルの物性である第二超分極率 γ (二光子吸収や第三高調波発生の起源) の y_0 依存性を明らかにし、「中間 y_0 領域で γ が極大値を取る」という構造-特性相関を得た (Fig. 2a) [2]。また、この実在系として、久保らにより合成された安定なジフェナレニル分子系 (Fig. 2a) [1] が中間 y_0 を持ち通常より一桁以上 γ が増大することを量子化学計算により明らかにした。この結果に基づき、鎌田による二光子吸収測定が行われ、世界最大級の二光子吸収断面積が得られ、我々の理論の妥当性が証明された[2]。これが端緒となり、世界中で様々な開殻分子系が合成され、その特異な光物性の研究が盛んに行われるようになってきている。もう1つの例であるシングレットフィッション(SF)は、1つの一重項励起子が2つの三重項励起子に分裂する光化学過程であり、近年、太陽電池の光電変換効率向上の観点から盛んに研究が行われている。我々は、Michlらにより提案された SF 分子設計のためのエネルギー整合条件 ($2E(T) - E(S_1) \sim 0$ or < 0 ; $2E(T_1) - E(T_2) < 0$) [3]を満たす系が、「比較的小さい y_0 と遥かに小さい y_1 をもつ」ことを明らかにし、 y_0 - y_1 マップ上へのプロット (Fig. 3a) を用いて当時未検討のテリレン分子を候補系として提案した (Fig. 3b)。後にこの系が高効率 SF を示すことが実験により示され[2]、我々の設計指針の有用性が実証された。

以上の設計原理は、炭化水素分子系だけでなく、金属-金属多重結合系、高周期典型元素を含有する系など幅広い化学種に適用可能であり、さらにジラジカルを越えたマルチラジカル分子系やパンケーキ結合を有する開殻分子集合系、非対称電荷分布をもつ開殻系、異なるスピン多重度をもつ系へ対象系を拡大しており、「開殻性を基軸とする新奇光磁気機能性物質設計」の研究が急速に進展している[1-3]。

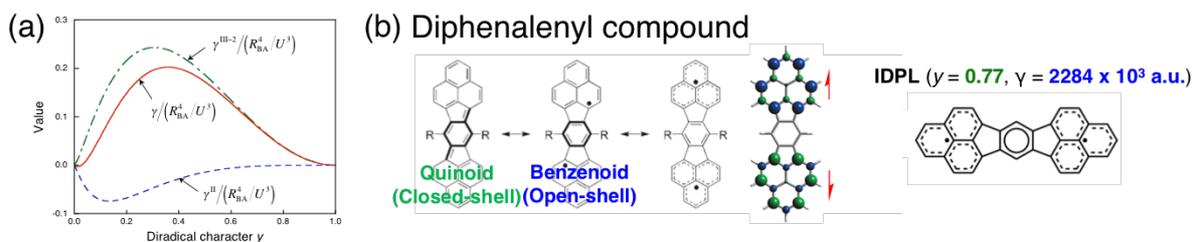


Fig. 2. (a) Variation of dimensionless γ as a function of y_0 . (b) Diphenalenyl diradicaloid (IDPL).

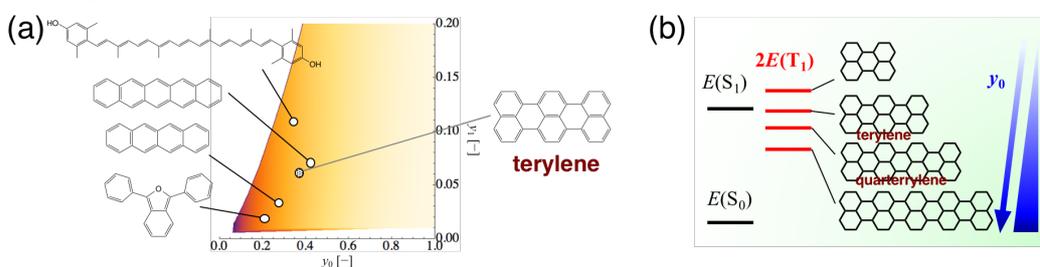


Fig. 3. (a) y_0 - y_1 map for energy level matching conditions. (b) Excitation energies for rylene molecules.

【参考文献】 [1] M. Abe, *Chem. Rev.* **113**, 7011 (2013); T. Kubo, *Chem. Lett.* **4**, 111 (2015); Z. Sun *et al. Acc. Chem. Res.* **47**, 2582 (2014). [2] M. Nakano *et al. J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005); *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007); *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3236 (2015); *WIREs Comput. Mol. Sci.* **6**, 198 (2016); *Chem. Rec.* **17**, 27 (2017). [3] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **110**, 6891 (2010); T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 145 (2012); S. Ito *et al. J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* **34**, 85 (2018); D. Casanova, *Chem. Rev.*, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00601 [4] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **33**, 330 (1975).