

京都大学	博士 (工学)	氏名	篠塚 智仁
論文題目	Computational Study on Evaluation and Control of Molecular Properties by Introducing Open-Shell Units (開殻ユニット導入による分子特性の評価・制御に関する計算化学研究)		
(論文内容の要旨) 不対電子を持つ開殻の有機ラジカルの研究は Gomberg が 1900 年にトリフェニルメチルラジカルを見出したことに端を発し、今日に至るまで多種多様なラジカルが発見されている。そのようなラジカル部位を導入して得られる開殻性分子は、不対電子のスピンに由来する磁性はもちろん、閉殻分子とは異なる酸化還元特性や光学特性により、電池材料・非線形光学材料・発光材料・量子ビットなど幅広い分野への応用が期待されている。そのため開殻性部位の導入による分子特性制御指針の獲得は依然として重要な研究課題であると言える。また開殻性部位の導入は機能性を発現させるためだけでなく、ラジカルの不対電子間相互作用を指標とすることで、単分子スケールのコンダクタンスといった分子特性の評価にも利用することもできる。 開殻性部位の導入による分子特性の評価や特性制御指針の獲得には、多数の分子を系統的に扱う必要がある。しかし不安定なことが多い開殻分子を多数合成・測定することは技術的に難しく時間的なコストも大きいことから申請者は計算化学の手法を用いて研究を行った。 学位論文は 5 章からなり、第 1, 2 章は単分子ワイヤーの特性評価のために開殻性部位を利用した研究であり、第 3, 4, 5 章は開殻性部位を導入した分子の磁気特性や光学特性の制御に着目した研究である。以下はこれらの概要である。 第 1 章はグラフェンの部分構造であるアームチェアグラフェンナノリボン (AGNR) を分子ワイヤーと見なしてその電子輸送特性の評価を試みた研究である。本研究では異なる幅 N ($N = 5-14$) を持つ AGNRs の両端にニトロニルニトロキシドラジカル (NN) を導入した分子において、UB3LYP/6-31G(d)を用いて計算した不対電子間交換相互作用 J のワイヤー長依存性を調べている。その際に NN 間相互作用のみを見積もるうえで障害となる AGNR 部分由来の不対電子の影響はペリ縮環構造を用いることで回避している。縮環構造を用いて計算された J はワイヤー長に対し指数関数的に減衰し、その減衰定数 β_1 は $N=3n-1$ ($n=1, 2, 3, \dots$) の AGNRs において $N=3n, 3n+1$ の AGNRs よりもはるかに小さな値を示し、これは $N=3n-1$ の AGNRs の高い電子輸送特性を示唆している。これは $N=3n-1$ の AGNRs のバンドギャップが $N=3n, 3n+1$ の AGNRs よりも小さく、高い導電性が期待されるという理論予想とも矛盾しない結果だといえる。 第 2 章では、第 1 章で考慮していなかった減衰定数に対するペリ縮環位置の影響を調べている。$N=3n-1$ の AGNRs のうち縮環位置の組み合わせが複数考えられる中では最も幅の小さい $N=8$ のリボンをモデルに AGNRs の β_1 のペリ縮環位置依存性を評価したところ、短いリボンで算出された β_1 は縮環位置によって大きく異なるのに対し、長いリボンで算出された β_1 は縮環位置によらず近い値をとることを明らかにした。またペリ縮環位置による β_1 の違いについては AGNR 部分に Clar の芳香族セクステットを描いた際に長いオレフィン構造を描けるかどうか依存していると考察し、実際にセクステットによってオレフィン構造が分断され有効共役長が増大しにくいと予想される縮環構造を持つ系において、低い電子輸送特性と対応付けられる大きな β_1 を示していた。			

京都大学	博士（工学）	氏名	篠塚 智仁
（論文内容の要旨つづき） 第3章は分子の開殻性 y の新たな制御指針の確立を目指した研究である。y は一重項分裂や非線形光学応答などの物性と相関することが知られており、これまでも π 拡張やドナーアクセプター置換基の導入により制御されてきた。申請者は新たな y の制御手法としてラジカル置換基の導入を検討することとし、開殻性の異なる複数の多環芳香族炭化水素（PAH）に種々のラジカル・非ラジカル置換基を導入した分子の y を LC-UBLYP($\mu=0.33$)/6-311G(d,p)を用いた自然軌道解析から見積もった。その結果、ラジカル置換基は非ラジカル置換基に比べて PAHs の y を大きく変化させることが分かった。具体的にはジシアノメチルラジカルのようなメチル型ラジカルの置換は y を減少させた一方で、ニトロニトロキシドのようなアリル型ラジカルの置換は y を増加させた。申請者はこれらの相違の原因をラジカル部位と PAH 部位の軌道相互作用の様式の違いに見出しており、メチル型は SOMO が、アリル型は SOMO ではなく HOMO と LUMO が PAH 部分のフロンティア軌道と相互作用することで真逆の結果がもたらされたと考察している。 開殻分子系は中性のラジカル部位を導入するだけでなく 1 電子酸化・還元によっても得ることができる。第4章はイオン性開殻状態と見なせる混合原子価（MV）状態の非線形光学応答性に着目した研究である。分子の電子状態が逆向きの双極子モーメントを持つ分極反転共鳴構造（SRIP）で表現される分子系は、通常の分子系では珍しい負の第二超分極率 γ を示すことが報告されている。一方で MV 状態は電荷の局在性の度合いによって Robin-Day の分類で議論されてきた。そこで申請者は MV 状態における電荷の局在性と γ の相関を調べるために、$\text{He}_2^{\bullet+}$ や 1 電子酸化/還元したビアリアルにおいてそれぞれ原子間距離や二面角を制御することで電荷の局在性を変化させ、その都度 γ を算出した。その結果、電荷が局在化し始める境界付近で γ の絶対値が増加し、その符号が反転することが分かった。このような変化は、状態和表示（SOS）法に基づく γ の解析から MV 状態に特徴的な近赤外領域の原子価間電子移動（IVCT）遷移の特性を反映していることを見出した。また電荷が局在化し始める境界付近の MV 状態では、γ の絶対値が中性状態の 100 倍以上になることから、非線形光学応答の増大指針として酸化・還元による開殻性部位の導入が有効であると結論付けた。 高スピンジラジカルはそのほとんどが Ovchinnikov 則から三重項基底状態を持つことが予想されているトリメチレンメタン（TMM）やメタキノジメタン（<i>m</i>-QDM）骨格をベースに実現されてきた。第5章において申請者は Ovchinnikov 則から一重項状態を持つと予想されているオルトキノジメタン（<i>o</i>-QDM）骨格をもつ Kekulé 型分子である Blatter ラジカル縮環二量体 <i>o</i>-BenD が、予測に反して高スピンジラジカルとなることを UDFT 法や NEVPT2 法に基づく計算から確認した。申請者は <i>o</i>-BenD を高スピンジラジカルたらしめるために必要なフロンティア軌道の縮退の要因を議論するために、分子骨格とヘテロ原子の影響に着目して以下の2つの観点を提示した。1つ目は <i>o</i>-BenD が π 共役に関わるローンペアを持つ窒素原子を2つもつことから、<i>o</i>-BenD の窒素をすべて炭素に置き換えた骨格に該当するフェナントレンの2電子還元体と等電子体と見なせるという観点である。すなわちフェナントレンは小さな LUMO-LUMO+1 ギャップを持つため、それを反映して <i>o</i>-BenD は小さな HOMO-LUMO ギャップを示したと考えられる。2つ目はその他の窒素原子による軌道エネルギーの安定化という観点である。<i>o</i>-BenD においては HOMO よりも LUMO の軌道係数が大きな位置に窒素原子が導入されたことで窒素原子による軌道の安定化が HOMO よりも LUMO で大きく起こり、結果的に HOMO-LUMO ギャップが縮退に近づいたと考えられる。			