



Title	Theoretical Study on Two-Photon Absorption Properties of Open-Shell $\pi$ -Conjugated Molecules and Molecular Aggregates
Author(s)	横山, 麻紗子
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/101698">https://doi.org/10.18910/101698</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 （ 横 山 麻 紗 子 ）	
論文題名	Theoretical Study on Two-Photon Absorption Properties of Open-Shell $\pi$ -Conjugated Molecules and Molecular Aggregates (開殻 $\pi$ 共役分子および分子集積系の二光子吸収特性についての理論研究)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文では、高効率非線形光学 (NLO) 材料として注目される開殻電子系の二光子吸収 (TPA) に関する構造-特性相関を理論的に解明し、その制御指針を構築することを目的とした。特に、実在する構造を元に構成した中性状態で奇数個の電子を有する <math>\pi</math> 共役ラジカル分子、およびこれらの一次元集積系を対象に、高精度電子状態計算法である多参照擬縮重二次摂動論を適用し、3次NLO効果の微視的起源である静的第二超分極率 (<math>\gamma</math>) やTPA特性を評価し、開殻電子系の電子状態を記述するジラジカル因子<math>\gamma</math>との相関やTPA特性増大の設計指針を解明した。</p> <p>第1部では、開殻電子系の電子状態を記述する理論とジラジカル因子 (<math>\gamma</math>) の導出を説明した。第2部では、<math>\pi</math> 共役ラジカルであるフェナレニル分子からなる一次元集積系のNLO応答量の積層距離および積層分子数依存性について検討した。まず、一次元系の開殻電子状態を、複数の<math>\gamma</math>の平均値<math>\gamma_{av}</math>と標準偏差<math>\gamma_{SD}</math>を用いて特徴づける解析法を新たに提案した。また、分子数<math>N</math>が無限大の極限での二量体あたりの静的<math>\gamma</math>が1桁以上の増大を示す積層距離の領域を特定し、その領域が中間開殻性の電子状態を示すことを見出した。第3部では、フェナレニルの一次元集積系のTPAスペクトルを詳細に解析し、最も低エネルギー側のTPAピークが積層方向の電子遷移によって構成されることを明らかにした。その強度は積層距離および分子数の増加に伴って変動し、中間開殻性の領域で著しく増強する機構を解明した。これは静的<math>\gamma</math>の傾向とも対応しており、新規TPA材料の設計指標としての静的<math>\gamma</math>の有用性も示した。</p> <p>本研究成果は、開殻分子集積系の構造要因がTPAピークの波長や断面積に与える影響を、初めて具体的な系において体系的に明らかにしたものである。これは開殻電子系におけるTPAの理論的理解を深めるだけでなく、有機結晶などの新規NLO材料の設計と応用を加速する理論的基盤を提供する。これにより、従来の材料を凌駕する実用的な開殻NLO材料の創成に大きく貢献するものと期待される。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 横山 麻紗子 )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	北河 康隆
	副 査	教 授	平井 隆之
	副 査	教 授	西山 憲和
	副 査	准教授	岸 亮平

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、開殻  $\pi$  共役分子とその集積系に着目し、三次非線形光学 (NLO) 効果の一種である二光子吸収 (以下TPA) 現象に関する構造－特性相関を解明し、高効率TPA材料の設計指針を提案することを目指したものである。高いTPA効率を示す分子材料の提案は、安定な閉殻分子系についてはすでに基本となる指針が提案されているが、TPAにより実現される高密度記憶媒体などいくつかの応用面では、吸収の強さを表す指標であるTPA断面積が不十分であった。近年、不對電子を伴う中間開殻一重項状態にあるジラジカル系やマルチラジカル系が、従来型を凌駕するTPA断面積を示す可能性が理論予測され、いくつかのジラジカル分子系で非常に大きなTPA断面積が測定されている。しかし、高次の光学過程であるTPAのピークの帰属は非常に難しく、ピーク位置や強度と分子構造の関係は十分明らかになっていない現状にあった。特に、化学結合の弱さを表し、開殻分子の設計に有用なジラジカル因子  $\gamma$  とTPA特性との関係は、具体的な分子については検討されていなかった。

本学位論文では、まず、フェナレニルと呼ばれる中性  $\pi$  ラジカル分子の一次元積層集合系における静的第二超分極率 ( $\gamma$ 、分子の三次NLO特性の指標) を量子化学計算により検討している。量子化学理論に基づき、四量体以上の分子からなる一次元積層集合系の電子状態を記述する際に有用なジラジカル因子を新たに提案した。さらに分子面間距離やその交替、構成分子数が静的  $\gamma$  に与える影響を解析し、静的  $\gamma$  の著しい増大が予測される構造の条件を解明した。次いで、フェナレニルの  $\pi$  二量体のTPAスペクトルシミュレーションを行った。複雑な開殻分子系の励起状態を記述する高精度な量子化学計算法を適用し、単量体間の相互作用が無視できる場合には現れなかった、分子間方向の電子遷移に帰属されるピークが、分子面間距離が小さな領域で現れ、そのピーク位置と強度が距離に依存して変化する機構を初めて解明した。さらに、最も低エネルギー側に現れるTPAの第一ピークの位置や強度が、ジラジカル因子に連動して変化すること、ならびにその機構を明らかにすることにも成功した。加えて、二量体から四量体、六量体へと積層集合系の構成分子数を増大させた際の、二量体あたりのTPA断面積の増大を解析し、前述した静的  $\gamma$  の増大領域と対応する距離において、第一TPAピークの断面積が著しく増大することも明らかにした。

本学位論文の成果は、開殻  $\pi$  共役の集積系に基づく高効率TPA材料の具体的な設計指針を提示するのみならず、光励起過程であるTPA現象の効率を、ジラジカル因子という実験化学者にも馴染み深い化学結合に関する指標を用いて解析する理論枠組みを提示している。これらの成果はまた、複雑かつ多様な物質や現象を扱う化学分野において、実験研究者と理論・計算研究者とが調和した材料設計の戦略構築の一つの在り方を示したものであると考えられる。以上より、本学位論文は学術的に高いレベルの内容を有しており、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。