



Title	Quantum Design for Optical Functional Materials Based on Photochromic Diarylethene Derivatives
Author(s)	奥野, 克樹
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/52051
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について をご参照ください。

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 (奥野 克樹)	
論文題名	Quantum Design for Optical Functional Materials Based on Photochromic Diarylethene Derivatives (フォトクロミックジアリールエテン誘導体に基づく光機能物質の量子設計)
論文内容の要旨 本論文では、光機能物質の設計指針の構築を目指し、フォトクロミック分子の1つであるジアリールエテン誘導体に着目し、物性予測と光機能物質設計に関する理論研究を行った。これまで、ジアリールエテン誘導体に対しては、フォトクロミック反応による分子構造変化に起因する光機能スイッチングに関する物質設計が数多くなされているが、系の開殻性や溶媒効果による電子状態の変化が光機能に及ぼす影響については殆ど検討されていない。そこで本論文では、これらの変化が顕著な影響を与えると期待される非線形光学物性とソルバトロミズムに関して、新しいフォトクロミック反応によるスイッチングの実現を目指して、ジアリールエテン分子の量子設計を行った。 フォトクロミック反応によって、中間開殻性を有する閉環体と完全開殻性を有する開環体の間でスイッチングを行うジアリールエテン誘導体を設計し、この分子が閉環体で非常に大きな第二超分極率 γ、開環体で小さな γ を持ち、大きな γ スwitching 比を達成できる分子であることを予測し、量子化学計算を用いて実証した。一方、両異性体ともに閉殻のジアリールエテン誘導体では、γ 値は小さく、スイッチング比も小さいという結果を得た。これらの結果は、開殻一重項ジラジカル性を有するフォトクロミック分子に基づく全く新しい非線形光学物性スイッチングの分野を拓くと期待される。 また、フォトクロミック反応による溶媒効果の大きな変化に起因するソルバトロミズムのスイッチングが可能なジアリールエテン誘導体の量子設計を行った。具体的にはジアリールエテン誘導体に電子供与性基と電子吸引性基を導入し、フォトクロミック反応によって、励起状態の電荷移動特性を顕著に変化させることが可能な分子設計を行った。これらの系に対して、量子化学的手法を用いて吸収スペクトルの溶媒極性依存性を検討し、開環体でソルバトロミズムがON、閉環体でソルバトロミズムがOFFになることを明らかにした。また、これらのソルバトロミズムスイッチングの機構を、ジアリールエテン誘導体と電子供与性基・電子吸引性基の分子軌道相関図の観点から考察し、フロンティア軌道相関図に基づくソルバトロミズムスイッチング分子の統一的な量子設計指針を提案した。 また、設計に不可欠なジアリールエテン誘導体の励起エネルギーの予測の方法として、最適化長距離補正密度汎関数法の検討を行い、この手法が実在系の励起エネルギーの実験値を極めて良く再現することを明らかにした。 本研究で得られた計算・解析手法や量子設計指針は、ジアリールエテン誘導体のみならずより広範な分子系を用いたフォトクロミック反応に基づく新しい光機能物質の設計に貢献するものと期待される。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (奥野 克樹)			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教 授	中野 雅由
	副 査	教 授	平井 隆之
	副 査	教 授	宮坂 博
	副 査	教 授	重田 育照 (筑波大学大学院数理物質科学研究科)

論文審査の結果の要旨

本博士学位論文では、フォトクロミック分子の1つであるジアリールエテン誘導体に着目し、フォトクロミック反応による系の開殻性や溶媒効果の変化が光機能に及ぼす影響について検討している。また、分子設計に不可欠なジアリールエテン誘導体の励起エネルギーの予測方法として最適化長距離補正密度汎関数法の検討を行っている。

本論文ではまず、交換相関汎関数のパラメーターの最適化を行い、得られたパラメーターを用いた時間依存密度汎関数法によるジアリールエテン誘導体の励起エネルギーの計算値が実験値を極めて良く再現することを明らかにしている。また、開殻一重項ジラジカル性を有するジアリールエテン誘導体を量子設計し、その三次非線形光学（NLO）特性が中間開殻性を有する閉環体と完全開殻性を有する開環体の間で非常に大きくスイッチングすることを理論的に予測し、量子化学的手法を用いてこの予測を実証している。また、フォトクロミック反応による溶媒効果の顕著な変化に起因するソルバトロミズムスイッチングが可能な分子として、ジアリールエテン誘導体にドナー・アクセプター置換基を導入した分子を提案し、量子化学的手法を用いて吸収スペクトルの溶媒極性依存性を検討し、開環体でソルバトロミズムがON、開環体でOFFになることを明らかにしている。また、このソルバトロミズムスイッチングの機構を、ジアリールエテン誘導体とドナー・アクセプター置換基の分子軌道相関図から考察し、フロンティア軌道相関図に基づくソルバトロミズムスイッチング分子の統一的な設計指針を提案している。

本論文は、ジアリールエテン誘導体の励起エネルギーを高精度に予測する計算手法を提案している。また、これまで殆ど検討されてこなかった、ジアリールエテン誘導体の開殻性や溶媒効果に着目し、これらのフォトクロミック反応による変化を利用した新しいスイッチング分子の提案および分子設計指針の提案を行っている。これらは、従来のフォトクロミック反応による分子構造変化を利用した光機能スイッチング分子設計の設計に対して、新しいスイッチング機構を提案する試みであり、フォトクロミック反応に基づく光機能材料設計に新たな地平を開くものである。以上より、本論文は学術的に高いレベルの内容を有しており、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。