



Title	Theoretical Study on Singlet Fission and Exciton Dissociation in Open-Shell Singlet Organic Molecules
Author(s)	南, 拓也
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59846
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。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 〈/a〉 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

【69】

氏 名	南 拓 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学 位 記 番 号	第 2 6 1 1 7 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	Theoretical Study on Singlet Fission and Exciton Dissociation in Open-Shell Singlet Organic Molecules (開殻一重項有機分子における励起子分裂と励起子解離に関する理論的 研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中野 雅由 (副査) 教 授 平井 隆之 教 授 宮坂 博 教 授 久保 孝史 准教授 重田 育照

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、光電変換過程における励起子分裂と励起子解離について、一重項開殻有機分子を主な対象系として、励起子分裂と励起子解離における分子設計理論の構築を目指し、分子の電子状態と各現象の発現機構との相関、および電子状態の最適な解析法について検討した。

第一部では、一重項開殻分子の電子状態と励起子分裂の基礎理論、そして励起子解離研究において用いるパラメータの非経験的チューニングを施した長距離補正密度汎関数 (Tuned-LC-DFT) 法の理論を記述した。第二部では、「多重ジラジカル因子」と励起子分裂

を起こす条件との相関について解析した結果を述べた。モデル分子に対する量子化学計算の結果、申請者は以下の分子設計指針を提唱した：(i) 弱～中間のジラジカル性を持ち、テトララジカル性の低い分子が励起子分裂を起こす候補分子となりうる、(ii) 励起子分裂を起こす始状態は分子のテトララジカル性に影響される。これらの設計指針に基づき、一部の多環芳香族炭化水素が励起子分裂を起こす候補であることを理論的に初めて予測した。特にオリゴリレン系列に関して高精度量子化学計算の結果に基づいて開殻性と励起状態の詳細な解析を行い、上記の分子設計指針の妥当性を確認した。さらに、ジラジカル因子が、従来の二つの分子設計指針 (HOMO-LUMO交換相互作用の大きな分子、あるいはジラジカル分子) を包含する、より一般的な指標であることを理論的に明らかにした。第三部では、励起子解離過程の解析に適した量子化学計算手法を探索するため、Tuned-LC-DFT法の計算精度の検証を行った。その結果、Tuned-LC-DFT法は、低計算負荷でありながら、励起子解離に重要な複数の電子状態 (局在励起および電荷分離励起状態) の励起エネルギーを定量的に予測できることが判明した。

以上のように、本研究では励起子分裂に対して多重ジラジカル因子に基づく分子設計指針を提唱し、励起子解離の解析に最適な計算手法を提案した。特に新たに提唱した多重ジラジカル因子に基づく励起子分裂分子の設計原理は、励起子分裂と一重項開殻性との相関を定量的に示した初めての例であり、光電変換デバイスの構築に向けた一重項開殻分子の応用研究を促進させるものと期待される。さらに、本研究で得られた化学結合の強さ (開殻性の強さ) と励起エネルギーとの相関に基づく新たな化学原理は、分子構造と電子状態との相関の理解に基づく様々な機能性分子設計に新機軸を提供するものと期待される。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本博士学位論文では、励起子分裂と励起子解離を効率よく起こす分子の設計理論の構築を目指し、開殻一重項有機分子の電子状態と各現象の発現機構との相関、および電子状態の最適な解析法について検討している。

励起子分裂に関する研究では、弱～中間ジラジカル性をもつ分子が励起子分裂分子の有望な候補であることを明らかにしている。この設計指針に基づき、ゼトレン、テリレン、ビスアンテンなどの多環芳香族炭化水素分子が新規励起子分裂分子の候補であることを世界で初めて提案している。特にテリレンに関しては、励起エネルギーの観点からも新規励起子分裂分子として最適であることを実証している。さらに、交互炭化水素の中でも、特に一重項開殻性を持ちうる分子が励起子分裂の候補となることを理論的に予測し、本論文で提唱した多重ジラジカル因子に基づく励起子分子設計原理が従来の設計指針を包含するより統一的な原理であることを明らかにしている。

励起子解離に関する研究では、有機薄膜太陽電池のドナー/アクセプター界面における励起子解離過程の解析に最適な計算手法を検討している。ベンタセンとC₆₀を1分子ずつ考慮した分子集団モデルに対して様々な励起状態計算手法の比較検討を行った結果、厳密な汎関数が満たすべき物理的要請を課してパラメータを非経験的に最適化したTuned-LC-DFT法を適用することで、従来法より高精度に励起エネルギーを予測することに成功している。

以上のように、本博士学位論文は、開殻一重項分子系について多重ジラジカル因子に基づく励起子分裂分子の設計原理を提唱し、励起子解離の解析において最適な計算手法を提案している。特に、新たに提唱した多重ジラジカル因子に基づく設計原理は、励起子分裂と一重項開殻性との相関を定量的に示した初めての例であり、光電変換デバイスの構築に向けた開殻一重項分子の応用研究を促進させるものと期待される。また、本研究で得られた化学結合の強さ (開殻性の強さ) と励起エネルギーとの相関に基づく新たな化学原理は、分子構造と電子状態との相関の理解に基づく様々な機能性分子設計に新機軸を提供するものと期待される。以上により、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。