



Title	First Principles Study toward the Rational Design of Singlet Fission Systems
Author(s)	伊藤, 聡一
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61824
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、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 (伊藤 聡一)	
論文題名	First Principles Study toward the Rational Design of Singlet Fission Systems (シングレットフィッション系の合理的設計に向けた第一原理研究)
論文内容の要旨	
本論文の目的は、分子集合系中における励起状態過程である一重項開裂(singlet fission, 以下SF)に関して、ミクロレベルからの機構・原理解明を行い、それに基づく新規SF物質設計指針を構築することである。これを達成するため、SFと密接に関係すると考えられる、「エネルギー準位整合条件」、「電子相互作用」、「振電相互作用」の三つの要素に着目して種々の分子系において第一原理計算を行い、その結果を詳細に解析した。本研究では、「開殻性」(有効結合の弱さの指標)を用いた統一的な観点により、それまでSFに関して注目されていなかった多数の新規SF分子系を提案した。また、電子相互作用を設計する具体的な方策として、種々の架橋構造に基づく設計、および開殻分子集合系を用いた設計法を提案した。さらに、振電相互作用の空間密度表示により、その起源とSFとの関係を明らかにし、同時に、振電相互作用に基づくSF物質設計の可能性を示した。これら電子相互作用、振電相互作用が励起エネルギーに及ぼす効果の解明を通して、三つの因子の間の密接な関係を明らかにした。 以上、本研究成果は、多数の要素が絡み合う複雑な励起状態過程であるSFにおいて、上記の三つの要素の各支配因子を明らかにすると同時に、システム全体を設計するための俯瞰的視点をも与えるものであり、SFだけでなくSF以外の複雑な励起状態過程の機構解明や、将来の機能性物質設計に大きく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 (伊藤 聡一)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	中野 雅由
	副 査	教 授	松林 伸幸
	副 査	教 授	宮坂 博
	副 査	教 授	久保 孝史 (理学研究科化学専攻)
	副 査	准教授	北河 康隆

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、シングレットフィッション(SF)について第一原理計算に基づく理論研究を行い、単分子から分子集合系までのマルチスケールにわたる励起状態過程の機構解明と、将来の機能物質設計指針の確立を行なっている。本学位論文内ではエネルギー準位整合条件、電子相互作用、振電相互作用の三つの観点に着目し議論することで、SF過程全体を包括的かつ俯瞰的に捉える視点を与えている。申請者の研究内容は上記三つの着目する因子にそれぞれ対応して第2-4部に示されている。第2部では、化学結合の弱さを定量評価するジラジカル因子を用いて、種々の新規SF分子を提案している。具体的な構造として、反芳香族環、ヘテロ原子、構造歪みなどを導入することで、SF分子設計に重要である非常に細かな開殻性の制御を実現している。これら新規系の妥当性については、共鳴構造などの古典的な化学概念および高精度第一原理計算に基づいて慎重に検討されている。第3部では、SF過程のうち分子集合体としての性質である電子相互作用について述べている。色素分子の二量体を扱う第1および2章では、過去の報告に着想を得て、電子相互作用に関する分子軌道理論に基づいた統一的な観点を与えるとともに、幅広く適用可能な分子設計指針を提案している。さらに、第3章では、近年高い注目を集めている共有結合多量体の特異な電子構造に着目し、そのSFへの高い応用可能性を提示している。第4部では振電相互作用がSFに及ぼす影響について、空間密度表示の方法を応用してその構造-特性相関を明らかにしている。この結果に基づき、典型的なSF系として知られるアセン系特有の振動構造とSFとの関係性を解明し、同時に将来のSFに有利な熱浴設計への可能性を提示している。これらの結果は、複雑な励起状態過程であるSFについて、種々の観点から各主要因子の理解を深めると同時に、それらの間の関係性についても解明し、俯瞰的な視点を与えるものであり、今後のSFを含む複雑な励起状態過程の研究やそれらを利用した新しい機能性材料設計への応用の観点から非常に重要性が高い。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、本学の博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。