



Title	Theoretical Study on Nonlinear Optical Properties of Open-Shell $\pi$ -Conjugated Molecules and Aggregates Involving Heavy Main Group Elements
Author(s)	松井, 啓史
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/69631">https://hdl.handle.net/11094/69631</a>
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</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

## 論文内容の要旨

氏名 ( 松井 啓史 )	
論文題名	Theoretical Study on Nonlinear Optical Properties of Open-Shell $\pi$ -Conjugated Molecules and Aggregates Involving Heavy Main Group Elements (開殻高周期典型元素 $\pi$ 共役分子および分子集合系の非線形光学物性の理論研究)
論文内容の要旨	
<p>本博士学位論文では、開殻性を有する高周期典型元素 <math>\pi</math> 共役分子とその分子集合系が実現する特異な電子状態に着目し、電子状態と非線形光学 (NLO) 物性の相関の解明と、化学修飾や外場によるNLO物性の制御指針の構築に関する研究を行った。本学位論文は3部から構成されている。第1部では、開殻系を取り扱うための電子状態理論、ならびに開殻性とNLO物性の相関の基礎理論について説明を行った。第2部では高周期典型元素 <math>\pi</math> 電子化合物の単分子について、分子構造 - 電子状態 - NLO物性の相関と制御指針について報告した。第3部では高周期典型元素 <math>\pi</math> 電子化合物の分子集合系のスピン配列様式や分子間配置構造とNLO物性の相関及びその物性制御指針について報告した。</p> <p>本研究では、これまで開殻光物性の観点から検討されたことのなかった高周期典型元素 <math>\pi</math> 共役分子系について、<math>\pi</math> 共役中の高周期典型元素の存在が中間的な一重項開殻性を通じてNLO物性の増大に寄与することを示し、分子系の具体的な設計指針を提案した。加えて、多数のスピンサイトを有する開殻系において、系の構造・電子状態・スピン状態とNLO物性との間に存在する従来未解明であった相関について包括的な理解を可能にし、具体的な分子集合系の設計指針を提案した。この結果、開殻分子集合系は、分子間相互作用による中間的なマルチラジカル性の発現に起因して、単分子あたりのNLO物性が顕著に増大し、さらにその物性は、集合系構造、スピン状態、外場等により高感度に制御可能であることを明らかにした。</p> <p>本研究で得られた結果は、開殻高周期典型元素 <math>\pi</math> 共役分子とその分子集合系について電子構造の理解を深め、NLO分子材料としての有望性を世界で初めて示すとともに、具体的なNLO分子及び集合系の制御・設計指針を提案した。これらの知見は、開殻性と基底及び励起状態の各種物性との相関の解明に基づいており、それゆえNLOに限らずより広範囲の光機能性を有する高周期典型元素含有開殻分子系の設計や探索に大いに貢献すると期待される。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 松井 啓史 )		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	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 准教授	北河 康隆

## 論文審査の結果の要旨

本博士学位論文では、高周期典型元素 $\pi$ 共役分子とその分子集合系に着目して、分子構造・電子状態と非線形光学(NLO)物性の相関を検討している。また、検討した相関を基に、化学修飾や外場によるNLO物性の制御指針の検討を行っている。

本論文ではまず、水素鎖モデルの解析から、小さな一重項開殻性を示す系ではスピン多重度の増大とともにNLO物性が増大するという、スピン状態-開殻性-NLO物性の相関を新たに解明している。続いて、高周期典型元素 $\pi$ 共役分子として、高周期典型元素から構成される平面四員環ジラジカル化合物、シリコンを含んだ $\pi$ 共役鎖、環状チアジルラジカルを対象に、それぞれについて分子構造-開殻性-NLO物性の相関を解明し、優れたNLO分子材料の探索・開発に向けて、実際的な分子設計指針を提案している。これらの設計指針は、高周期典型元素 $\pi$ 共役分子の開殻性を電気陰性度や共鳴構造に基づいた定性的予測を可能とすることで、高周期典型元素 $\pi$ 共役NLO分子材料の開殻性に基づく設計を可能としている。さらに、分子集合系について分子集合系構造とNLO材料の相関を明らかにし、具体的な分子集合系構造の設計指針を提案している。加えて分子集合系のNLO物性に対する外部電場印加効果を検討し、外部電場印加によるNLO物性の制御指針を提案し、新たなNLOスイッチ材料の基盤を構築した。

本論文は、NLO分子材料の開発に高周期典型元素の $\pi$ 共役中への導入という新たな分子設計指針を打ち立てるとともに、高周期典型元素 $\pi$ 共役分子という物質群にNLO材料という従来検討されてこなかった機能性を見出した。これらは、高周期典型元素 $\pi$ 共役分子を用いた光機能性分子材料の設計に新たな地平を拓くものである。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。