The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Quantum Design of Novel Nonlinear Optical Molecules:Metal Containing Systems and Intramolecular Pancake Bonded Systems
Author(s)	高椋, 章太
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72267
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

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　高　椋　　章　太　）	
論文題名	Quantum Design of Novel Nonlinear Optical Molecules: Metal Containing Systems and Intramolecular Pancake Bonded Systems （新規非線形光学分子の量子設計：金属含有系と分子内パンケーキ結合系）

論文内容の要旨

近年，情報通信の高速化・大容量化が喫緊の課題となっており，その解決策の一つとして三次非線形光学(NLO)現象の応用に注目が集まっている．こうした応用の実現には高効率な三次NLO物性を有する物質の探索が不可欠であり，これまで無機・有機の小分子から高分子や分子性結晶に亘り幅広く研究がなされてきた．なかでも最近では，中野らにより中間的な開殻性を有する分子系が従来の閉殻系と比較して三次NLO物性が顕著に増大することが理論的に予測されたことから，開殻性を有する分子系の創製や物性の解明に注目が集まっている．本学位論文では，高効率な三次NLO物性を有する新物質の設計を目指し，開殻性を有する金属含有系および分子内パンケーキ結合系に着目し，量子化学計算・解析に基づいて具体的な分子設計指針を提案した．

金属含有系は，同種及び異種金属同士や有機金属系に見られる多重結合、金属－配位子間の配位結合等に由来する多様な電子状態を有するため，中間的な開殻性に加えて電荷移動性や非対称電荷分布などを誘起し，より大きな三次NLO物性の発現が期待される．一次元遷移金属多重結合系では，異なる金属種であるCr(II)とMo(II)とを含む四核系における配列様式と電子状態および三次NLO物性との関係を検討した．その結果，電荷移動性および開殻性が金属種の配列や結合距離に鋭敏に依存し，これに伴う電子状態の顕著な変化により三次NLO物性を高感度に制御できることを明らかにした．続いて，金属－炭素結合において，金属と炭素の間の電荷移動性および開殻性の寄与により，三次NLO物性が結合距離の伸長に伴って二つの正の極大値と一つの負の極小値を持つという，従来の開殻有機分子系では見られない複雑な結合距離依存性を示すことを明らかにした．また，三次NLO物性の増大に寄与する中間開殻性と大きな結合距離をともに実現し得る候補として検討したアルカリ土類金属逆サンドイッチ錯体については，開殻性が金属および有機配位子によって制御できることを明らかにし，三次NLO物性の増大に向けた具体的な分子設計指針を提案した．

さらに，三次NLO物性の制御に向けた新たな電子状態制御の方法として，らせん骨格を用いた分子内パンケーキ結合を利用する方法を提案した．その結果，開殻性が分子内のラジカル部位を繋ぐらせん構造を調節することで制御可能であること，その結果設計した中間的な開殻性を有する分子内パンケーキ結合系が閉殻系に比べて約43倍と顕著に大きな三次NLO物性を示すことを明らかにした．

以上のように本研究は，量子化学に基づいた理論先行型研究であり，これまで開殻性をもつ分子系としては未開拓であった金属含有系および分子内パンケーキ結合系における電子状態とNLO物性との相関の詳細な解明とそれに基づく新たな開殻分子系の提案によるNLO物質探索領域の拡大という二つの観点から，将来の高効率光応答機能性分子材料の実現に大きく貢献するものと期待される．

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　高　椋　　章　太　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教　授	中野　雅由
	副 査　教　授	實川　浩一郎
	副 査　教　授	松林　伸幸
	副 査　准教授	北河　康隆

論文審査の結果の要旨

学位申請者は，情報通信の高速化・大容量化といった課題解決の要となる，高効率な三次NLO物性に向けての分子設計指針を構築することを目指し，従来検討がなされてきた閉殻系と比較して顕著な三次NLO物性を示す，中間的な開殻性を有する分子系に着目した．本博士論文では，中間開殻性を有する新たな分子系として金属含有系および分子内パンケーキ結合系に着目し，量子化学計算を用いて具体的な分子設計指針の提案を行なっている．

金属含有分子系においては，一次元遷移金属多重結合系，金属－炭素結合およびアルカリ土類金属逆サンドイッチ錯体において，それぞれ構造－開殻性－NLO物性の相関を明らかにしている．特に金属含有系は，これまでに開殻NLO系として検討がなされてきた有機系とは大きく異なる，特徴的な構造－特性相関を有することを見出した．こうした構造－特性相関をもとにして，金属含有系における具体的な分子設計指針の提案を行なっている．

さらに，三次NLO物性の制御に向けた新たな電子状態制御の方法として分子内パンケーキ結合を利用する方法を提案している．分子内パンケーキ結合系では，ラジカルを有する部分構造を繋ぐらせん骨格の調節によって開殻性が制御できることを見出している．さらに，中間的な開殻性を有する分子内パンケーキ結合系において，閉殻系と比較して約43倍と顕著に大きな三次NLO物性を示すことを明らかにし，分子内パンケーキ結合系が高効率な三次NLO物性を有する物質の有望な候補となりうることを見出している．

これらの結果は，開殻性をもつ分子系として本研究において新たに見出された金属含有系および分子内パンケーキ結合系における電子状態とNLO物性との相関の理解を深め，それに基づく新規開殻NLO分子系の提案によるNLO物質探索領域の拡大につながることから，将来の高効率光応答機能性分子材料の実現に大きく貢献するものと期待される．以上により，本博士論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める．