OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Quantum Design of Novel Singlet Fission Systems : From Single Molecules to Aggregates
Author(s)	永海, 貴識
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82324
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　（　永海　貴識　）	
論文題名	Quantum Design of Novel Singlet Fission Systems: From Single Molecules to Aggregates （新規シングレットフィッション系の量子設計：単分子から集合系へ）

論文内容の要旨

本学位論文では，分子集合系中における励起状態過程であり，将来の光機能性デバイスへの応用が期待されるシングレットフィッション（singlet fission，SF）過程について，検討対象の空間スケールを単分子から結晶まで広げて，SFの機構解明および空間スケール全体を俯瞰した高効率SF物質設計に関する理論的な検討を行った．量子化学計算および量子ダイナミクスの手法を援用し，各空間スケールにおける支配因子に基づいたSF物質設計原理の新規提案・具体的な新規分子系による実証，およびそれらの統合による包括的な高効率SF材料設計指針構築を行った．

単分子レベルでは，開殻性に加えて，交換積分の寄与の導入によってより効果的にSFエネルギー整合条件を満たす新規SF分子系を複数提案した．また，開殻性と芳香族性の相関をより明らかにするために，対称性の破れた密度汎関数法に基づく磁気誘導電流の解析を導入し，両者の空間的相関を明らかにした．二量体レベルでは，SFに寄与する電子カップリングの分子間配向依存性を明らかにし，高効率SFのための分子間配向設計指針を提示した．また，分子間振動の効果を顕に取り込んだ振電相互作用の計算法を提案し，分子内／分子間振動とSF過程での電子状態との振電相互作用の起源を明らかにした上で，振電相互作用の設計を可能にする具体的な新規SF分子系を提案した．結晶レベルでは，マクロなSF材料設計を目指して，結晶場効果による集合系での電荷移動状態の安定化が，SFの効率に与える影響を解明し，多量体での特異なSF励起子ダイナミクスを見出した．

本研究成果は，開殻性，共鳴構造や分子軌道等の化学概念に基づいた高効率SF分子設計の新基軸の提案のみならず，各空間スケールでの支配因子が相互に及ぼす影響のフィードバックを行なっている．これにより，結晶スケールで起こるSFの量子設計を志向した，より現実的なSF系全体の設計のための俯瞰的視点を与えているため，SFに限らず様々な機能性物質設計理論の深化と展開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　（永海　貴識）			
	（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，単分子から分子集合系までの各空間スケールに応じたシングレットフィッション（SF）の支配因子（エネルギー準位整合，電子カップリング，振電相互作用，結晶場効果）に着目し，SFの機構解明および高効率SF物質設計について，量子化学・量子ダイナミクスに基づき検討している．

本論文ではまず，対称性の破れた密度汎関数法に基づく磁気誘導電流の解析から，開殻性と芳香族性との空間的相関を明らかにし，開殻分子における芳香族性の検討において，対称性の破れた波動関数を用いる必要性を新たに提示している．続いて，種々の縮環内ヘテロ置換に基づく新規SF単分子設計の検討を行なっている．これらの置換が，SF分子設計において従来注目されてきた開殻性の寄与に加え，交換積分の寄与を付加するため，よりエネルギー準位整合条件を満たしやすくする化学修飾であることを見出している．

分子集合系レベルでの SF 物質設計として，まず SF に関する電子カップリングの解析に基づいた分子間配向設計について検討し，高効率 SF が期待されるいくつかの分子配向を新規提案している．次に，分子間振動を顕に考慮した振電相互作用の量子化学計算法を確立し，空間密度解析に基づいて，SF を加速させる振電相互作用の設計を議論している．続く量子ダイナミクスおよび相対緩和因子を用いた解析から，化学修飾による振電相互作用・電子構造双方の変化に留意した，段階的 SF 物質設計における前段階へのフィードバックの重要性を提示している．最後に，結晶場効果・分子集合系中 SF ダイナミクスについての検討から，結晶場効果による集合系での電荷移動状態の安定化が SF 効率に与える影響を解明し，集合系中の特異な SF 励起子ダイナミクスと，集合様態に着目した SF の可能性を新たに見出している．

本論文は，単分子から集合系までの各空間スケールでの支配因子間の相互フィードバックを通じた，より具体的な SF 物質の量子設計の在り方を初めて提示している．これは，個々の支配因子の理解を深めると同時に，ミクロからマクロに至る物質設計への俯瞰的な視点を与えており，SF を含め，分子集合系での励起状態過程への理解の深化と，それを応用した新しい光機能性材料への応用の観点からも重要である．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．