



Title	Theoretical Study on Electron Dynamics and Optical Response Properties for Singlet Fission Molecular Systems Coupled to External Electric Field and Nuclear Motions
Author(s)	當波, 孝凱
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92221
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 (當 波 孝 凱)	
論文題名	Theoretical Study on Electron Dynamics and Optical Response Properties for Singlet Fission Molecular Systems Coupled to External Electric Field and Nuclear Motions (外部電場や原子核運動と相互作用する一重項分裂分子系の電子ダイナミクスと光学応答物性に関する理論研究)
論文内容の要旨	
本学位論文では、一重項分裂 (Singlet Fission, SF) 現象を起こす分子系の電子状態や光学応答過程を理論化学計算・解析に基づき検討し、現象を支配する因子ならびにこれを制御する指針を解明することを目指した。特に、電子状態と電場との相互作用に起因する電子状態変化や光学応答特性、原子核運動との相互作用に起因する電子ダイナミクスを解析し、現象の支配因子ならびに構造-機能相関を明らかにした。本論文は3部から構成される。 第1部では、SF材料の候補である開殻分子の電子状態と光物性、SF現象を扱うための電子状態理論と電子ダイナミクスの計算・解析手法について説明した。第2部では、SF分子系の電子状態を変調させる環境としての外部静電場印加に着目し、静電場とSF分子の相互作用が三次非線形光学 (NLO) 物性と電子ダイナミクスに与える影響を検討した。その結果、SF現象により実現される相関三重項対 (TT) 状態において顕著に大きな三次NLO物性を示すこと、その物性を分子骨格や分子配置により制御可能であることを示した。さらに、SF現象による相関TT状態の生成が、外部静電場印加により加速する機構を新たに見出した。第3部では、原子核運動がSF分子系の電子ダイナミクスに与える影響を検討した。SF分子の基本骨格への窒素原子の導入することで、電子状態と特定の分子内振動との相互作用が強くなること、フロンティア軌道エネルギーが顕著に変化する位置への窒素原子導入が、相関TT状態の生成を高速化させることを見出した。SF分子から成る結晶モデルを用いた検討では、分子間相対配置の分子間振動によって、非常に短い時間スケールで励起状態の量子的な重ね合わせ状態の崩壊が起き、相関TT状態の高速生成が起こるという機構を明らかにした。さらに分子集合系の電子状態と相互作用する分子間振動の様式に依存した励起状態緩和過程を明らかにした。 以上のように本研究は、これまで統一的な理解が不十分であった環境と相互作用するSF分子系の電子ダイナミクスや光応答物性を包括的に検討し、その機構を解明した。さらに、複数の量子力学系が様々な強さで相互作用することで生じる複雑な現象に対して、有意かつ一般性の高い材料設計へ繋がる理論枠組みを示した。構築した理論枠組みや得られた成果は、SF現象に限らず電子ダイナミクスが関与する広範な現象に対する理解を深め、それらに応用する新規機能性材料の創成や新規機能の開拓にも大きく貢献すると期待される。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (當 波 孝 凱)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 西山 憲和
	副 査	教 授 宮坂 博
	副 査	教 授 松林 伸幸
	副 査	准教授 北河 康隆
	副 査	准教授 岸 亮平

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、一重項分裂 (Singlet Fission, SF) 現象を起こす分子系の新規光機能の開拓や高効率SF物質の設計指針構築を目指し、SF分子系の電子状態と外部電場や原子核運動と相互作用により変化する電子ダイナミクスやSF現象後の光学応答過程の支配因子、構造-機能相関を議論している。また、開放量子系の理論と量子化学の電子状態理論を組み合わせたモデル化法を駆使することで、SF分子系の電子状態を変調させる様々な種類、強さの相互作用とそれらが引き起こす様々な光物理化学過程を統一的に扱う理論枠組みも構築している。

本論文ではまず、SF現象後に高速に生成する励起子キャリアである三重項 (T_1) 励起状態や相関三重項対 ($^1(TT)$) 状態における静的三次非線形光学 (NLO) 応答物性向上の機構を、密度汎関数法に基づく高次エネルギー微分量の計算と解析から明らかにしている。これらの状態での三次NLO物性の向上を活用するために必要な、SF現象と三次NLO現象の両方が高効率に生じる分子構造や分子間配置の条件を解明している。また、SF現象による $^1(TT)$ 状態の生成効率に重要な電子カップリング、 $^1(TT)$ 状態の三次NLO応答に重要な遷移双極子モーメントが、分子間配置の変化に対して連動する機構を見出している。さらに、SF現象による $^1(TT)$ 状態の生成効率を外部静電場印加により制御する機構を新たに見出している。

分子集合系で起こる SF 現象の電子ダイナミクスや $^1(TT)$ 状態の生成効率に影響を与える重要な要素として、SF 現象と原子核運動との相互作用に焦点を当てた詳細な機構解明や分子設計を行っている。まず、SF 分子系の電子ダイナミクスと同程度のタイムスケールで運動することから、量子力学的な取り扱いが不可欠な分子内振動モードとの相互作用を通じて $^1(TT)$ 状態の生成効率を向上させるため、オリゴアセン分子に対するヘテロ元素置換と具体的な置換位置を提案している。続いて、実在 SF 分子系であるペンタセン結晶中の分子間配置の熱的構造揺らぎが、電子ダイナミクスと高速な $^1(TT)$ 状態の生成機構に対して与える影響を検討している。この際、熱的構造揺らぎの効果を効率的に量子ダイナミクス計算に取り込む量子-古典ハイブリッド計算法を新たに構築し、励起エネルギーや電子カップリングに与える影響を解析している。解析の結果、分子間配置の熱的構造揺らぎは、主に電荷移動 (CT) 状態を介する電子カップリングの揺らぎを引き起こし、 $^1(TT)$ 状態の生成を加速させる機構を新たに見出している。

本論文は、SF 現象に対する既往の理論研究とは異なり、外部電場や原子核運動といった SF 分子系の電子状態を変調させる環境との相互作用を積極的に活用する量子機能の設計と制御の在り方を初めて提示している。これは SF 現象のみならず、分子系の励起状態が関与する様々な物理化学現象の機構に対する理解を深め、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、理論の深化と、それを応用した新しい複合機能性材料の創成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。