



Title	Development of theoretical models for treating structure-property correlations in through-space conjugated systems
Author(s)	吉田, 航
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/96124
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 (吉 田 航)	
論文題名	Development of theoretical models for treating structure-property correlations in through-space conjugated systems (空間を介した共役系における構造-物性相関を扱うための理論模型の開発)
論文内容の要旨	
本学位論文では、空間を介した (Through-Space, TS) 電子共役を示す分子集合系の電子状態を量子論的に扱う理論模型を構築し、TS共役系の電子状態や応答物性を特徴づける支配因子を抽出することで、TS共役系に基づく量子機能性材料の制御指針を解明することを目指した。新たに開発、拡張した理論模型に基づく解析から、TS共役系に特徴的な電子状態や物性ならびに量子機能性を制御する各種支配因子の抽出に成功した。本論文は4部から構成される。 第1部では、TS共役系の電子状態を扱う理論ならびに計算・解析手法について記述した。第2部では、Ladderグラフ構造のTS共役系のHOMO-LUMOギャップ (H-L gap) と単分子、分子間相互作用および分子数の関係性について検討した。その結果、単分子が強い開殻性を示さない場合であっても、π共役分子の積層N量体において、H-L gapが消失する新しい条件を見出した。第3部では、TS共役系の電子酸化状態における静的電子・光応答を制御する構造因子について検討した。荷電TS共役系の静的な三次非線形光学物性の分子間距離依存性が、構成分子の軌道分布における空間広がりの特徴によって著しく変化するという新奇な構造-物性相関を見出した。この軌道分布の空間広がり基底状態の電荷分布の関係を記述する数理表現も導出した。さらに、TS共役を利用した新奇な開殻ホスト-ゲスト系の候補系として、ベルト状構造を有する開殻曲面π共役系を理論設計した。第4部では、電子励起状態でのTS共役制御の観点から、一重項分裂過程における相関三重項対(TT)励起子生成における非マルコフ効果について検討した。その結果、非マルコフ効果がTT励起子の生成速度を上昇される場合があることを見出した。 本研究では既存の理論模型と種々の化学概念に立脚した新たな理論模型を構築することで、その電子状態と静的ならびに動的電子・光応答物性の関係を支配する重要因子を明らかにした。この研究により得られた成果は、TS共役という化学概念の理解に深めることに加え、TS共役系からなる新奇な機能性物質の創成の足掛かりとなると期待される。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (吉 田 航)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	北河 康隆
	副 査	教 授	松林 伸幸
	副 査	教 授	西山 憲和
	副 査	准教授	岸 亮平

論文審査の結果の要旨

理論化学に基づいた機能性材料開発の過程では、まず物質の機能発現メカニズムを明らかにし、そのメカニズムに基づき物質探索、設計を行う。この際、分子構造と目的機能とを結びつけている支配因子を抽出することが重要である。これを構造－機能相関というが、そのアプローチとして有効な理論模型を構築することが大切となる。

他方、化学における最も重要な概念の一つに電子共役がある。従来は、共役は σ 結合などに沿った π 結合で用いられた概念であるが、近年では、空間を介した(Through-Space, TS)相互作用にまでこの概念が拡張され、機能性材料開発への新しい概念として期待されている。そのような背景のもと本学位論文では、TS共役系の電子状態を量子論的に扱う理論模型を新規に構築し、構造－機能相関を特徴づける支配因子を抽出することで、TS共役系に基づく量子機能性材料の制御指針を得ることを目的としている。そして新たに開発、拡張した理論模型に基づく解析から、TS共役系に特徴的な電子状態や物性ならびに量子機能性を制御する各種支配因子の抽出に成功している。

本学位論文の具体的な内容としては、まずTS共役系の電子状態を扱う理論ならびに計算・解析手法について記述し、次いでLadderグラフ構造のTS共役系のHOMO-LUMOギャップ(H-L gap)と単分子、分子間相互作用および分子数の関係性について検討している。その結果、単分子が強い開殻性を示さない場合であっても、 π 共役分子の積層N量体において、H-L gapが消失する新しい条件を見出している。その後、TS共役系の電子酸化状態における静的電子・光応答を制御する構造因子について検討している。これにより、荷電TS共役系の静的な三次非線形光学物性の分子間距離依存性が、構成分子の軌道分布における空間広がりの特徴によって著しく変化するという新奇な構造－物性相関を見出している。加えて、この軌道分布の空間広がり基底状態の電荷分布の関係を記述する数理表現も導出しているとともに、TS共役を利用した新奇な開殻ホスト－ゲスト系の候補系として、ベルト状構造を有する開殻曲面 π 共役系を理論設計している。最後に、電子励起状態でのTS共役制御の観点から、一重項分裂過程における相関三重項対(TT)励起子生成における非マルコフ効果について検討し、非マルコフ効果がTT励起子の生成速度を上昇させる場合があることを見出している。

このように、本学位論文では既存の理論模型と種々の化学概念に立脚した新たな理論模型を構築することで、その電子状態と静的ならびに動的電子・光応答物性の関係を支配する重要因子を明らかにしている。これによりTS共役という化学概念の理解の深化、TS共役系からなる新奇な機能性物質の創成の基礎をなすと期待されることから、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。