

氏 名 白男川 貴史

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2214 号

学位授与の日付 2021年3月 24日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Theoretical Study on the Design of Photofunctional
Molecular Aggregates and Molecule-Plasmon Systems

論文審査委員 主 査 石崎 章仁
構造分子科学専攻 教授
江原 正博
構造分子科学専攻 教授
齊藤 真司
機能分子科学専攻 教授
倉持 光
構造分子科学専攻 准教授
波田 雅彦
東京都立大学 大学院理学研究科 教授

(様式3)

博士論文の要旨

氏 名 白男川 貴史

論文題目 Theoretical Study on the Design of Photofunctional Molecular Aggregates and Molecule-Plasmon Systems

機能性分子科学では、分子複合系の形成や分子と無機ナノ構造体の相互作用に起因する物性に関する様々な研究が実施されている。近年、分子集合体や無機ナノ構造体の構造を制御した様々な複合系を得ることが可能になってきている。特に光機能性材料の開発において、所望の光機能をもつ複合系の設計が重要であるが、適切な設計指針を得ることは容易ではない。申請者は、この点に着目した3つの研究課題を実施した。具体的には、色素分子集合体の光学物性の解析法の開発とその順設計への応用、光機能性分子集合体の逆設計法の開発と応用、光機能性分子-金属ナノ構造体複合系と入射場の逆設計法の開発と応用に関する理論研究を実施した。

第一章では、分子集合体と分子-金属ナノ構造体複合系の光物性と設計に関する研究の背景と本研究の位置づけについて記述している。

第二章では、色素分子集合体の光学物性の解析法の開発と応用に関する研究についてまとめている。有機色素で構成された色素分子集合体は、分子間の相互作用により個々の分子とは異なる光学物性をもつ。本研究では、構成分子の光物性に基づいて色素分子集合体の光吸収、発光、円二色性および円偏光発光の解析を行うためのフレンケル励起子分解解析 (FEDA) 法を開発し、スルースペース共役系オリゴマーに適用した。FEDAにおいて、光吸収・発光スペクトルは、色素分子単体の電気遷移双極子強度と色素分子間の電気遷移双極子能率の相互作用に関して分解できる。円二色性・円偏光発光スペクトルは、各色素分子固有の旋光強度、色素分子間の電気-磁気および電気-電気遷移双極子能率の相互作用に関する成分に分解できる。FEDA法をスルースペース共役系オリゴマーに適用して、光吸収と発光は、主に個々の色素分子の由来していることを明らかにした。一方で、円二色性と円偏光発光では、隣り合う色素分子間の電気遷移双極子能率の相互作用に関する成分が支配的であるが、電気-磁気遷移双極子能率間の相互作用は無視できないことを示した。

第三章では、色素分子集合体の光学物性の解析に基づいて構成分子とその空間配置に関する改良指針を得る方策についての研究についてまとめている。近年の実験技術の進展に伴い、高分子・超分子系の設計の自由度は、大幅に向上している。特に光学物性は、分子集合体の組成と構造により大きく変化するため、様々な光機能性分子集合体が開発されている。研究開発においては、色素分子集合体の適切な設計指針が必要である。本研究では、FEDA法を用いて改良指針を得る方策を提案した。色素分子が交差して積層し、強い発光を示すアキラルな分子結晶にFEDA法を適用し、発光と円偏光発光の発生機構の解析を行った。発光は、励起状態で構造緩和した色素に主に由来することを示した。また、周囲の分子は、この色素との相互作用を通じて発光に寄与する。円偏光発光では、色素分子間の電気遷移双極子能率の相互作用が大きな潜在性を持つことを示した。しかし、エナンチオ

マーの関係にある系の部分構造において、これらの相互作用は互いに打ち消し合い、円偏光発光は現れない。得られた知見に基づいて、これらの光機能の改良指針を提案した。弱い励起子相互作用をもつ系において、励起子が局在する構造緩和した色素分子の第一励起状態に関する電気遷移双極子能率の増強が発光と円偏光発光の増大に効果的であることを示した。さらに、周囲の色素分子の適切な配向制御から、円偏光発光を発生可能であることを示した。本改良指針を数値シミュレーションにより実証し、系を構成する分子の分子種と分子配向の制御に基づく光機能性色素分子集合体の光学物性の設計指針を提案した。

第四章では、光機能性分子集合体の逆設計法の開発と強い光吸収と円二色性をもつ一次元色素分子集合体の設計への応用に関する研究についてまとめている。既存の分子系の知識と発見に基づいて設計を行う順設計に対して、逆設計では所望の物性に基づいて機能性分子を設計する。本研究では、光学物性に関する光機能性分子集合体の逆設計法を開発した。この逆設計法では、候補群における候補分子集合体を表すために、各候補分子の集合系における分配率をフレンケル励起子モデルに導入した。連続的な候補分子集合体群の数理表現は、候補群に関する光学物性の導関数の定義を可能にする。すなわち、開発した逆設計法は、莫大な候補群において、効率的な連続最適化探索による所望の光学物性をもつ光機能性分子集合体の予測を可能にした。本設計法を色素分子の典型的な凝集構造であり、複数の候補分子種とその候補空間配置をもつ一次元色素分子集合体に応用した。分子二、五、十量体について、強い光吸収と正の円二色性をもつ集合体の組成と構造を提案した。また、適切な分子集合体の設計・構築と構成分子数の増大により、非線形的に円二色性を増大可能であることを明らかにした。高い光機能を得るために設計法による提案が有効であり、精密な分子種と分子配向の制御が重要であることを示した。

第五章では、分子-金属ナノ構造体複合系と入射場の逆設計法の開発と応用に関する研究についてまとめている。電磁場を照射することで金属ナノ構造体の表面に生じるプラズモンと分子の相互作用は、分子の応答物性を大きく変える。そのような分子-金属ナノ構造体複合系の光物性は、分子と金属ナノ構造体および入射する電磁場により決まる。近年、金属ナノ構造体の金属種と形状や分子系の種類、分子-金属ナノ構造体の間の距離と相対配向、入射場の高度な制御が可能になってきており、プラズモンを用いて光化学を自在に操作する試みが精力的に行われている。本研究では、所望の光物性を実現する分子-金属ナノ構造体複合系の分子と入射光に関する逆設計法を開発し、有機分子の標的励起状態への選択的励起を実現する分子の化学修飾と金属ナノ構造体に対する空間配置および入射電場の設計への応用を実施した。時間依存配置間相互作用理論と誘電体モデルを用いた時間依存境界要素法に基づいて分子-金属ナノ構造体複合系の候補群を記述し、任意の金属種と形状をもつ金属ナノ構造体近傍の分子の分子種と空間配置および入射電場の連続最適化による設計を可能にする逆設計法を開発した。分子と入射電場および複数の金属種と形状の金属ナノ構造体に対するそれら両方の設計をそれぞれ実施し、所望の光物性を実現するために分子-金属ナノ構造体複合系と入射場の精密な設計と制御が重要であることを示した。

第六章では、これらの研究課題、すなわち分子を含む複合系の設計に関する研究について総括している。これらの研究は、光機能性分子集合体と分子-金属ナノ構造体複合系の設計に関して、基礎化学的な知見を与える研究である。

博士論文審査結果

Name in Full
氏名 白男川 貴史Title
論文題目 Theoretical Study on the Design of Photofunctional Molecular Aggregates and Molecule-Plasmon Systems

近年、分子集合体やナノ構造体の構造を制御した複合系を構築することが可能になってきており、様々な光機能性物質が開発されている。しかし、所望の光機能をもつ複合系の適切な設計指針を得ることは容易ではない。出願者は本博士論文において、色素分子集合体および分子-金属ナノ構造体複合系の理論設計に関する研究を行っている。

第一章では、分子集合体と分子-金属ナノ構造体複合系の光物性と設計に関する研究の背景と本研究の位置づけについて記述している。

第二章では、色素分子集合体の光学物性の解析法の開発と応用に関する研究をまとめている。本研究では、構成分子の光物性に基づいて色素分子集合体の光吸収、発光、円二色性および円偏光発光の解析を行うフレンケル励起子分解解析 (Frenkel-exciton decomposition analysis: FEDA) 法を開発している。FEDA 法をスルースペース共役系オリゴマーに適用し、光吸収と発光は主に個々の色素分子に由来していることを明らかにしている。一方、円二色性と円偏光発光では隣り合う色素分子の電気遷移双極子能率間の相互作用に関する成分の寄与が支配的であり、電気-磁気遷移双極子能率間の相互作用も無視できないことを示している。

第三章では、色素分子集合体の光学物性の解析に基づいて、構成分子とその空間配置に関する改良指針を提案した研究をまとめている。光学物性は、分子集合体の組成と構造により大きく変化するため、構造と組成を制御した様々な光機能性分子集合体が開発されている。本研究では、FEDA 法を用いて改良指針を提案している。強い発光を示すアキラルな分子結晶から得た色素分子集合体に FEDA 法を適用し、発光と円偏光発光を解析している。解析で得た知見に基づいて、色素分子集合体を構成する分子の分子種と分子配向の適切な制御から、系の発光・円偏光発光を増強・発生する改良指針を提案している。また、本改良指針を数値シミュレーションにより実証している。

第四章では、光機能性分子集合体の逆設計法の開発と応用に関する研究をまとめている。既存の分子系の知識と発見に基づいて設計を行う順設計に対して、逆設計では所望の物性に基づいて機能性分子を設計する。本研究では、光学物性に関する光機能性分子集合体の逆設計法を開発している。この逆設計法は、連続的な候補分子集合体群の数理表現を導入し、連続最適化による所望の光学物性をもつ系の予測を可能にしている。本設計法を強い光吸収と円二色性をもつ一次元色素分子集合体の設計に応用し、最適な光機能と分子組成および構造の関係を明らかにしている。

第五章では、分子-金属ナノ構造体複合系と入射場の逆設計法の開発と応用に関する研究をまとめている。電磁場を照射することで金属ナノ構造体の表面に生じるプラズモンと

吸着分子の相互作用は、相互作用系の光物性を大きく変える。本研究では、所望の光物性を実現する分子-金属ナノ構造体複合系の分子と入射光に関する逆設計法を開発している。この逆設計法は、時間依存配置間相互作用理論と誘電体モデルを用いた時間依存境界要素法に基づいて分子-金属ナノ構造体複合系の候補群を記述し、金属ナノ構造体近傍の分子の分子種と空間配置および入射電場の連続最適化による設計を可能にしている。有機分子の標的励起状態への選択的励起を実現する分子の化学修飾と金属ナノ構造体に対する空間配置および入射電場の設計を実施し、所望の光物性を実現するために分子-金属ナノ構造体複合系と入射場の設計と制御が重要であることを示している。

第六章では、光機能性分子集合体と分子-金属ナノ構造体複合系の設計に関する研究について総括している。

以上の研究成果は、分子を含む複合系の設計に関して基礎化学的な知見を与えるものである。本学位論文の一部は、既に3報の査読付き国際学術誌に発表されており、その内容は国際的にも一定の水準を満たしていると評価された。

以上により、本論文は博士（理学）の学位授与に値すると審査員全員一致で判断した。