

## 別紙 4

|      |         |
|------|---------|
| 報告番号 | ※ 甲 第 号 |
|------|---------|

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 Theoretical Investigation of Fluorescence Mechanisms in Photoactive Molecules Aimed at Their Improved Design  
(先進的光活性分子デザインに向けた蛍光メカニズムに関する理論的研究)

氏 名 白井 孝介

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は量子化学的手法を駆使した分子の蛍光メカニズム解明と、さらなる機能向上や既存分子骨格の潜在的な可能性発見を目指した理論的検討についてまとめたものである。蛍光は、古くは分子の識別に利用され、発光機構に関する理解が確立したのは1950年代のようだ。現在は蛍光分子が生化学、医学、工学など多岐にわたって活躍し、科学の発展の一翼を担うまでになった。分子の励起状態に対する理論的研究もこれを後押しする一方で、光学特性のチューニングや新たな機能を有する分子のデザインが要求される段階にきている。限られた天然資源の中でグリーンかつ持続可能な化学を達成する上でも、理論に基づく検討が必須になってきたのは自然な流れと言えそうだ。このような背景をふまえて、より洗練された分子を理論的に提案するためには、実験に即した条件、例えば溶媒効果や電子構造、分子構造の変化を考慮し、エネルギーなどの物理量を詳細に議論する必要がある。

第1章では以上のような、分子の励起状態に対する興味の高まり、計算化学の発達の概要を示し、両者の関わりから、第3～5章における理論的検討の着眼点や必要性を俯瞰的に述べている。第2章では、Hartree-Fock (HF) 法を出発点として、本研究で用いた多配置自己無撞着法 (MCSCF) や時間依存密度汎関数 (TD-DFT) 法などの励起状態を取り扱う手法について簡潔に述べる。また溶媒効果を考慮する上で強力な、積分方程式理論と量子化学計算を組み合わせた手法 (RISM-SCF-SEDD 法) の理論的背景についても説明を加えている。

第3章では、フッ素イオンの着脱で蛍光の On-Off が決定づけられる既存分子を取り上げ、励起状態における分子構造の揺らぎに着目してその On-Off 機構を明らかにしている。TD-DFT 法で第1励起状態に複数の極小構造を発見し、垂直励起後にどの分子構造に緩和するか、をポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を用いて示している。PES からはエネルギー的に有利な分子構造の緩和経路を提案することも可能だ。到達した極小構造は振動子強度の小さい暗状態に対応しており、分子軌道を解析することでそれが  $\pi-\sigma^*$  遷移であることを明らかにした。また構造変化に伴って軌道エネルギーが変化し、 $\sigma^*$  軌道が  $\pi^*$  軌道よりも安定化していく過程も認められた。こうして明らかになった

**On-Off**機構とこの分子骨格を生かした設計を実現するために、中心となる原子を同族原子種に変更した仮想分子についても検討を行っている。結果として、中心原子と発色団間の軌道の重なり（もしくは距離）が小さくなるような分子設計を行えば、中心原子にかかわらず同様の機能を示すことが明らかになった。本章では、分子構造がその機能を左右する重要な因子であることを示している。

第4章では、スパーサーを有する電子ドナー・アクセプター型（D-S-A）のイメージング分子を取り上げている。本分子はアクセプター部位がUV照射で外れることで蛍光を発するようになる。この**Off-On**機構を明らかにする上で、溶媒効果が果たす役割を本章で検討している。具体的には、**RISM-SCF-SEDD**法を用いて複数の溶媒配置間での溶媒構造の揺らぎを取り扱う新たなアプローチを提案し、基底（GS）、励起（ES）、電荷移動（CT）状態間での溶媒揺らぎを**PES**を用いて示している。**PES**から、**Off**状態では**ES-CT-GS**面を経由した無放射失活経路の存在が示唆され、**On**状態では**CT**面（つまり電子ドナーからアクセプターへの電荷移動過程）の消失で垂直励起後の無放射失活が抑制される、という**Off-On**機構を明らかにしている。特に複数の状態間での溶媒揺らぎを議論することで、エネルギー的に有利な溶媒構造の緩和過程を見出すことができた。さらに、分子、電子、溶媒構造についても詳細な検討を行っており、実験で検討された置換基効果を計算で再現することにも成功している。本章では、励起状態における緩和過程に溶媒の揺らぎが与える影響を明らかにしている。

第5章では、三重項-三重項蛍光という **trimethylenemethane (TMM)** 骨格特有の現象を取り上げ、電子状態解析について示している。三重項状態の利用は近年、非常に注目を集めており、その振る舞いを理解することは分子設計するために必須だ。スピン密度や電荷の解析結果から、蛍光に伴い電子状態がどのように変化するのか、を明らかにしている。量子化学計算で得た電子状態の描写を模式的に示すことで、化学的直感に従った理解にまで落とし込み、実験と理論の橋渡しを可能にしている。また実験結果と比較しながら、この系の電子状態を記述する上で適切な量子化学的手法に関しても言及している。とりわけ、多配置性に関しては**TD-DFT**法と**MCSCF**法に分類される完全活性空間多配置自己無撞着（**CASSCF**）法の結果を比較することで、その効果の与える影響を指摘している。実験結果をよく再現する量子化学的手法の選択や、実験のみでは議論できなかった電子状態を取り扱うことに成功し、**TMM**骨格を通して三重項励起状態への理解を深めている。

最後に第6章では、本論文の総括と第3～5章で得られた知見をまとめ、それらが将来の洗練された励起状態設計に重要であることを指摘している。また、量子化学的手法に基づく分子機能の理解がますます加速していくことを示唆している。