

京都大学	博士 (工学)	氏名	大田 航
論文題目	Theoretical Studies on Vibronic Coupling in Condensed Phases (凝縮相における振電相互作用に関する理論的研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、凝縮相における振電相互作用の役割を材料構造と関連付けながら理解する理論および概念を考案し、それらを用いて振電相互作用を駆動力とする凝縮相中の現象を論じた結果をまとめたものであって、第1部3章、第2部2章、第3部2章の全7章からなる本編と、序章および結章から構成されている。</p> <p>序章では、振電相互作用理論および、振電相互作用と化学反応や無輻射遷移過程の関係を概説している。また、場の量子論による摂動論に基づき、フェルミの黄金律が得られることを説明している。</p> <p>第1部では、振電相互作用の密度形式である振電相互作用密度を化学反応の反応性指標として用いることで、フロンティア軌道理論の適用が困難な不均一系触媒表面上における分子吸着反応の領域選択性を予測する理論的な枠組みを提案している。第1部第1章では、ダングリングボンドを水素終端した金属酸化物表面の計算モデルを構築する手法を開発し、Ag触媒を担持した酸化ガリウム担体表面におけるCO₂吸着反応の領域選択性について検討している。酸化ガリウム表面の振電相互作用密度は水素終端されていない酸素上に局在し、その酸素がルイス塩基点としてAg触媒のアンカーサイトとなることを説明している。さらに、Ag担持酸化ガリウム表面上において、Ag触媒からCO₂への電子移動が生じることで、CO₂は光還元にも有利な屈曲した吸着構造を持つことを示している。第1部2章では、1章で得られた酸化ガリウム表面の計算モデルを用いて、その表面上におけるH₂吸着反応の領域選択性について検討している。H₂はヘテロリティック開裂を起こし、H⁺は水素終端されていないルイス塩基性の酸素上に、H⁻はルイス酸点として作用するGa上に吸着することを見出している。Ga上に吸着したH⁻はCO₂へ電子を与える還元剤として働く可能性を言及している。第1部3章では、Cu触媒を担持したγ型酸化アルミニウム担体表面上におけるNO吸着反応の領域選択性および、触媒担体がNO還元活性に及ぼす影響について検討している。始めに、酸化アルミニウム担体表面の水素終端モデルを構築している。振電相互作用密度の解析から、Cu触媒のアンカーサイトは酸化アルミニウム表面における水素終端されていないルイス塩基性の酸素であることを示している。また、振電相互作用密度はCu触媒だけでなく担体にまで分布することから、触媒と担体間の振電相互作用により、NO吸着・還元に伴う反応エネルギーは担体へ散逸することを言及している。さらに、担体はCu触媒のエネルギー準位を不安定化させることで、NOへの電子移動を促進する役割を持つことを示している。第1部で確立した金属酸化物表面のモデル構築手法、分子・触媒吸着サイトの予測、触媒担体の役割に関する知見から、担体を含めた不均一系触媒の理論設計が可能になると期待される。</p> <p>第2部では、粗断熱近似を用いたフェルミの黄金律に基づき、全振動モードを考慮した無輻射遷移速度定数の解析的表式を用いて、無輻射遷移における振電相互作用の役割について議論している。無輻射遷移は遷移前後における電子状態のスピン多重度が同じであるか異なるかに応じて内部転換と系間交差に分類され、第2部1章では内</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	大田 航
------	---------	----	------

部転換を、2章では系間交差を取り扱っている。第2部1章では、内部転換がフォノン放出・吸収過程と見做せることを示し、フォトン放出（蛍光遷移）・吸収とのアナロジーから、内部転換における振電相互作用定数と始状態-終状態間のエネルギーギャップの依存性を明確にしている。9-フルオレノン計算例として用い、内部転換速度定数の計算値が実験値を良く再現することを確認している。さらに、振電相互作用の選択則からフォノン放出・吸収に関与する振動モード（促進モード）と、励起エネルギーを受け取る振動モード（受容モード）を特定し、それらを担う化学部位を振電相互作用密度により見出している。第2部2章では、1章で得られた粗断熱近似を用いた内部転換速度定数の解析的表式を、スピン軌道相互作用を考慮した電子ハミルトニアン固有状態である混合スピン状態間の遷移に拡張することで、系間交差速度定数の解析的表式を導出している。これにより、系間交差をフォノン放出・吸収過程と見做しながら、系間交差における振電相互作用定数および始状態-終状態間のエネルギーギャップの依存性を明確にしている。得られた表式は、スピン軌道相互作用を駆動力とした非相対論的電子ハミルトニアンの固有状態である純粋スピン状態間の遷移と考える従来の系間交差の見方と異なり、始状態と終状態間の直接的なスピン軌道相互作用が無視できる場合は同様の数値結果を与えることを示している。テトラセン計算例として用い、系間速度定数の計算値が実験値を良く再現することを確認し、系間交差において主要な促進モードと受容モードを特定している。第2部で得られた無輻射遷移速度定数の解析的表式から、内部転換と系間交差をフォノン放出・吸収過程として統一的に取り扱い、定量的な計算に基づきながら無輻射遷移に関する化学的洞察を得ることが可能となっている。

第3部では、凝縮相において振電相互作用を駆動力とする現象について研究を行っている。第3部1章では、シアノ基を置換した1,2-bis(pyridylphenyl)ethene (CNPPE)を例として、高濃度溶液中や固体中等の凝集状態で発光が増強する凝集誘起発光の発現機構を説明している。理論計算により、CNPPEは凝集相中で二分子間に波動関数が対称に局在したエキシマー励起状態を形成するため、振電相互作用定数の値が減少し、励起状態から基底状態への無輻射失活が抑制されることを示している。また、4電子4軌道のハバード模型を構築し、凝縮退系において無輻射失活が抑制される一般条件を見出している。凝集誘起発光分子の設計指針として、候補分子は凝縮相において対称性の高いエキシマーを形成すべきであることを提案している。第3部2章では、CuSナノ結晶において、局在表面プラズモン共鳴が引き起こす協同的ヤーン・テラー変形に関与する電子状態を帰属している。理論計算により、800nmの光照射は Γ 点で縮退した空結晶軌道準位に電子を励起し、 $E \otimes e$ のヤーン・テラー効果を誘発することを示している。その結果、三つのCu-S結合の内一つの結合間距離が縮まるように、CuSの局所対称性が D_{3h} から C_{2v} へと低下する変形が生じることを見出している。

結章では、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、凝縮相中の振電相互作用を駆動力とする現象において、振電相互作用の役割を材料構造と関連付けながら理解するための理論及び概念構築を目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 水素終端された金属酸化物表面の計算モデルを構築する手法を提案し、振電相互作用密度を反応性指標として用いることで、不均一系触媒表面上における分子吸着反応の領域選択性を予測する理論的な枠組みを確立した。さらに、触媒担体が触媒活性に与える影響について検討し、担体が吸着反応に伴うエネルギーを散逸させる熱浴として機能すること、吸着分子への電子移動を促進することを示した。今後、触媒担体の影響を考慮した固体酸塩基触媒の理論設計への応用が期待される。
2. 粗断熱表現を用いたフェルミの黄金律に基づき、全振動モードを考慮した無輻射遷移速度定数の解析的表式を導出した。この定式化により、無輻射遷移をフォノン放出・吸収過程と見做すことができ、フォトン放出・吸収とのアナロジーから、振電相互作用定数およびエネルギーギャップの役割が明確になった。特に、振電相互作用の選択則からフォノン放出・吸収に関与する促進モードと、励起エネルギーを受け取る受容モードを特定し、それらを担う化学部位を振電相互作用密度により見出すことが可能となった。無輻射遷移速度定数の計算値は実験値を再現することが確認されている。今後、無輻射遷移を制御した発光分子の理論設計への応用が期待される。
3. シアノ基を置換した 1,2-bis(pyridylphenyl)ethene の凝集誘起発光の発現機構について検討し、凝集相中におけるエキシマー励起状態の形成が無輻射失活の抑制に寄与することを示した。さらに、擬縮退励起状態のハバード模型を用いて、擬縮退系において無輻射失活が抑制される一般条件を見出すことで、凝集誘起発光分子の設計指針を提案した。
4. CuS ナノ結晶における協同的ヤーン・テラー変形を引き起こす電子状態を帰属した。すなわち、 Γ 点で縮退した空結晶軌道準位への電子励起が、 $E \otimes e$ のヤーン・テラー効果を誘発し、CuS の局所対称性が D_{3h} から C_{2v} へと低下することを示した。

以上、本論文は化学反応や無輻射遷移等の凝縮系の現象における振電相互作用の役割を材料構造と関連付けながら理解することを可能にするものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年12月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。