

MERIT 長期海外派遣報告書

MERIT 11 期生 工学系研究科応用化学専攻 石井研究室

博士 3 年 楊川 博久

派遣先：Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg, ストラスブール大学（フランス）

派遣期間：2025/4/13 – 2025/7/19

研究課題：フタロシアニンオリゴマーにおける二電子励起状態に関する研究

《研究背景》

多光子吸収は、光通信や 3D イメージングなどの次世代の光技術の基礎となる重要な概念である。特に、二光子吸収材料の候補として、 π 電子共役系の集積分子が活発に研究されている。しかし、それらの二光子吸収過程の原理解明につながるような基礎的な研究は非常に少ない。筆者の所属研究室では、分光学的実験により、フタロシアニン (Pc) 色素分子が集積した Pc オリゴマーが二光子吸収を介して二電子励起状態へ遷移することを実証し、過渡吸収測定により励起三重項状態にあるオリゴマー内の非励起 Pc ユニットの吸収スペクトルを観測した。しかし、三重項状態における非励起ユニットの励起エネルギーは基底状態とは異なるため、二光子吸収過程を理解するためには、二電子励起状態の電子構造を理解する必要がある。先行研究では、Pc ダイマーの一電子励起状態を、各ユニットに局在化した波動関数で理解するモデルが提案されているが、二電子励起状態に関する波動関数モデルは未提案である。また、本分子系のように配置間相互作用が強く **Multi-configuration** となる波動関数を解析するには、先行研究で報告されている半経験的な計算手法は適さない。

《研究目的》

本研究では、**Ab initio (第一原理計算) 手法**を用いて Pc オリゴマーの励起状態を波動関数ベースで解析し、その二光子吸収過程を解明する。

《研究方法》

本派遣では、特に 2 つのユニットの集積体である Pc ダイマーについて研究を行った。Ab initio 量子化学計算プログラムの 1 種である MOLCAS 上で、**CAS-SCF(Complete Active Space Self-consistent Field)法**により Pc ダイマーの基底状態と励起状態の計算を行った。これにより、2 つの Pc ユニットの非局在化した分子軌道で記述された **Multi-configuration** の励起状態波動関数と励起状態のエネルギーが得られた。その後、非局在化した分子軌道を各 Pc ユ

ユニットに局在化した分子軌道に、**プロクラステス処理**を行うことで変換した。(図) これより、Pc ダイマーの励起状態の波動関数を局在化した電子構造として解析する。

また、CAS-SCF に **Dynamic correlation** を含める計算手法を取り入れ計算精度を向上させた。具体的には、二次の摂動を取り入れる **CAS-PT2 (Second-Order Perturbation Theory) 法** または、Multi-configuration な波動関数に DFT 法で計算する **MCP-DFT (Multiconfiguration Pair-Density Functional Theory) 法** を導入した。

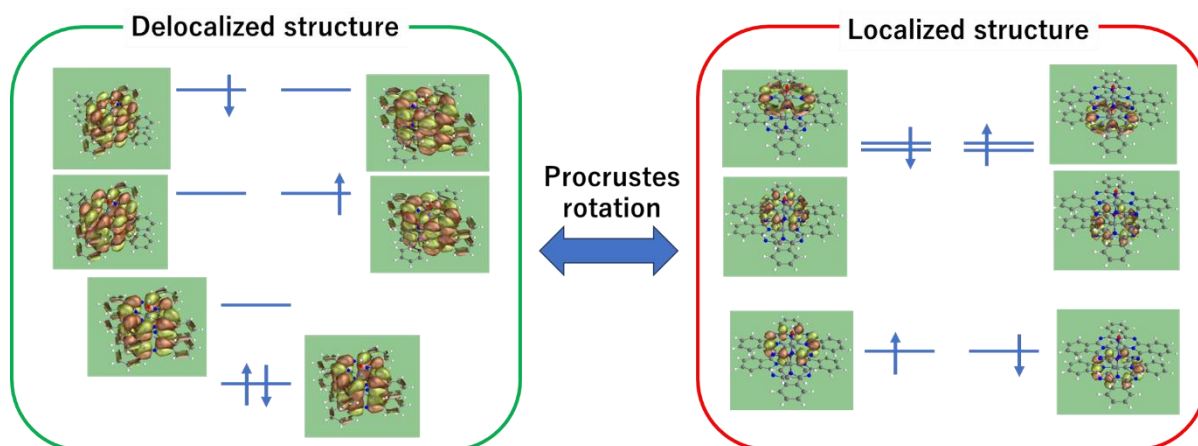


図 非局在化した電子構造と局在化した電子構造の変換

《結果・考察》

プロクラステス処理を行った局在分子軌道を用いて配置換相互作用を計算することで、Pc ダイマーの励起状態の波動関数は、局在励起 (Localized Exciton) 電子配置と電荷移動 (Charge Transfer) 電子配置の線形結合からなる Multi-configuration な波動関数となった。特に一電子励起状態の波動関数は先行研究で報告された波動関数モデルと同様であった。これより、CAS-SCF 計算法とプロクラステス処理を組み合わせることで、ダイマーの励起状態における各ユニットの局在電子構造を解析するための画期的な計算手法の構築および実証に成功した。これより、本計算手法を用いて二電子励起状態の計算を行った。CAS-SCF レベルでは、励起エネルギーが実験値と乖離し、電子配置の順序も化学的理解と一致しなかった。しかし、PT2 法と MCP-DFT 法を用いることで、励起状態の順序が改善され、励起エネルギーも実験値に近づいた。これより、Pc ダイマーのような大きな分子系に関しては、Dynamic correlation の効果が大きいことが明らかとなった。

本研究により、Ab-initio 計算を利用して、Pc ダイマーの励起状態を波動関数ベースで定量的かつ定性的に解析可能な量子化学計算手法を確立した。今後は、Active Space や基底関数の拡張により、さらなる計算精度向上が期待され、実験値を再現することを試みる。

《現地での生活》

筆者が滞在していたストラスブールは、フランスとドイツの国境に位置するアルザス地方の都市であり、文化的にも自然環境にも恵まれた街であった。治安が良く、街は清潔で、市内の公共交通機関も非常に便利であったため、日本人にとっても生活しやすい環境であると感じた。また、ヨーロッパ連合（EU）の議会が置かれていることから、ヨーロッパの中でも政治的に重要な都市である。



派遣先のストラスブール大学は市内中心部に近く、周辺にはレストランやスーパーが多く、日常生活において非常に便利であった。ただし、店頭表記は基本的にフランス語であり、英語が通じない場面も少なくなかった。そのため、研究室のメンバーにお勧めを聞きながら、実際に購入して試してみるという“宝探し”のような楽しみがあった。



夏のストラスブールは、朝6時から夜10時頃まで日が差しており、一日を長く使えるため、のびのびとした生活が送れた。特に、寮の近くには広大な自然公園があり、筆者はほぼ毎朝ランニングをしてから研究室に向かうという習慣を続けていた。研究生活は、朝8～9時に研究室に入り、夕方7時頃には帰宅するという、健康的で規則正しい日々であった。特に、理論計算系の研究室だったのもあり、数式を用いた議論を活発に行われたことは、筆者にとって新鮮で刺激的な研究生活であった。昼食と夕食には大学の食堂を利用しており、3ユーロで提供される食事はボリュームがあり、栄養バランスも良かった。



滞在中には、シュトゥットガルトにあるマックス・プランク研究所の Giovanni さんとの共同研究が始まり、また、滞在先の研究室が主催する研究会にも参加させていただく機会を得た。これらの経験を通じて、ヨーロッパの研究者コミュニティとのつながりを築くことができ、筆者の研究キャリアにとって非常に有意義な長期海外派遣となった。

《謝辞》

今回の長期海外派遣にあたって、多大なるご支援を賜りました大学関係者の皆様、とりわけ Spring GX オフィスの皆様に心より感謝申し上げます。また、本研究を共同で遂行するにあたり、現地で多大なご助力をいただいたストラスブール大学の Vincent Robert 教授、ならびにマックス・プランク研究所の Giovanni Li Manni さんに深く感謝申し上げます。さらに、長期にわたる海外滞在という貴重な研究機会を与えてくださった Spring GX プログラム、MERIT プログラム、そして常日頃よりご指導いただいている指導教官・石井和之教授に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。本当にありがとうございました。