

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	志津 功将
論文題目	Vibronic Coupling Density Analysis and Its Applications (振電相互作用密度解析とその応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、振電相互作用の理論解析手法ならびに振電相互作用を考慮した単一分子伝導の理論解析手法の構築、及びこれらの手法に基づいた新規電荷輸送材料の開発の成果をまとめたものである。本論文は第1編7章、第2編2章、第3編2章の全11章からなる本編と緒言、結言で構成されている。</p> <p>緒言では有機 EL 素子におけるホール・電子輸送材料ならびに有機薄膜トランジスタにおける有機半導体と、それらに要求される特性について述べられている。また、本論文を通して用いられている振電相互作用密度解析と非平衡グリーン関数法に基づいた電気伝導特性の解析手法について、その理論的基礎が詳述されている。</p> <p>第1編では既存のホール輸送材料における振電相互作用密度の解析を通して、高性能な電荷輸送材料を設計するための指導原理が導かれている。第1編第1章では、有機 EL 素子のホール輸送材料として広く用いられている TPD (<i>N,N'</i>-diphenyl-<i>N,N'</i>-di-(<i>m</i>-tolyl)benzidine) について、そのカチオン状態における振電相互作用を振電相互作用密度の概念に基づいて解析している。その結果、TPD においてはカチオン化に伴う差電子密度が2つの窒素原子上に局在化するために、その振電相互作用定数が π 共役系としては小さくなることが示されている。</p> <p>第2章では、TPD の構成ユニットである TPA (triphenylamine) について、そのカチオン状態における振電相互作用を詳細に解析している。TPA の振電相互作用定数は TPD と同程度に小さく、その理由は差電子密度の窒素原子上への局在化にあることが明らかにされている。この結果は、TPA ユニットがカチオン状態の差電子密度を局在化させ、振電相互作用を弱める働きを示唆している。TPA 骨格を基本構成単位とする分子に高いホール輸送性能を示す材料が多い理由は、この TPA の振電相互作用を弱める働きに由来すると考えられる。</p> <p>第3章では、窒素原子を有するカルバゾールと、それとよく似た分子構造を持つが窒素原子を含まないビフェニルとフルオレンを取り上げ、それらのカチオン状態における振電相互作用を解析し、振電相互作用における窒素原子の働きを議論している。カルバゾールでは差電子密度が窒素原子上に局在化するために、その振電相互作用定数はビフェニルとフルオレンの 1/2 倍程度に小さくなることが示されている。一方、ビフェニルとフルオレンでは差電子密度が C-C 結合上に大きく分布するため、振電相互作用が大きくなることが明らかにされている。この結果は、差電子密度を原子上に局在化させることで、振電相互作用を低減できることを示している。</p> <p>第4章では、差電子密度の広がりや振電相互作用定数の大小について議論している。エチレン2量体を例として、差電子密度が一方のエチレンに局在化している場合と2つのエチレンに非局在化している場合の振電相互作用定数を計算している。その結果、振電相互作用定数は、差電子密度が一方のエチレンに局在化している場合のおよそ $1/\sqrt{2}$ 倍であることが示されている。この結果は、差電子密度を等価なフラグメントに非局在化させることによって、振電相互作用を低減できることを示唆している。</p> <p>第5章では、第1-4章で得られた分子設計の指導原理に基づいて、新規なホール</p>			

輸送材料 HAPBP (hexaaza[1₆]parabiphenylophane) を設計している。HAPBP は 6 つの等価な TPA ユニットからなり、その差電子密度は 6 つの窒素原子上に等価に局在化する。その結果、HAPBP の振電相互作用定数は極めて小さく、その値は代表的なホール輸送材料である TPD よりも小さい。このことは HAPBP が TPD よりも高いホール輸送性能を持ち得ることを示している。さらに、HAPBP はホール輸送層として適する HOMO、LUMO 準位を持つことも示されている。

第 6 章では、高性能な新規電子輸送材料 HBCP (hexaboracyclophane) を設計している。HBCP は 6 つの等価な TPB (triphenylborane) ユニットからなり、アニオン化に伴う差電子密度は 6 つのホウ素原子上に等価に局在化する。その結果、HBCP の振電相互作用は代表的な電子輸送材料である Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (III)) ならびに 3TPYMB (tris[3-(3-pyridyl)mesityl]borane) よりも小さくなることが示されている。このことは HBCP が既存の電子輸送材料よりも高い電子輸送性能を持ち得ることを示唆している。さらに、HBCP は電子輸送層として適した HOMO、LUMO 準位を持つことも示されている。

第 7 章では、TPD の誘導体である TPF (2,7-bis(phenyl-*m*-tolylamino)fluorene) を例に挙げ、ハバードモデルとフラグメント分子軌道に基づいて、差電子密度に対するクーロン相互作用の影響を議論している。TPF ではジフェニルアミノ部位におけるクーロン相互作用がフルオレニル部位のそれよりも大きいため、差電子密度がフルオレニル部位で小さくなることが明らかにされている。

第 2 編では、分子ワイヤーの電気伝導特性における振電相互作用の影響を、振電相互作用密度の概念に基づいて解析している。第 2 編第 1 章では、振電相互作用密度解析に基づいて、オリゴチオフェンのカチオン状態におけるポーラロン形成を考察し、ポーラロンサイズがチオフェン環 4 つ程度の大きさになる理由を明らかにしている。また、振電相互作用密度解析の信頼性を検証するために、得られた振電相互作用定数から光電子スペクトルを理論的に求め、実験結果と比較している。

第 2 章では、振電相互作用を考慮に入れた単一分子伝導の計算方法を開発している。この方法を用いて、金電極に DMcT (2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole)、TTF-DT (tetrathiafulvalene dithiol) を架橋した系の非弾性電子トンネルスペクトルを計算し、実験結果とよく一致する結果を得ている。さらに振電相互作用密度解析に基づいて、スペクトルのピークの大小の理由を明らかにしている。

第 3 編では、振電相互作用密度解析の多方面への応用が取り上げられている。第 3 編第 1 章では、簡約振電相互作用密度の概念を導入し、振電相互作用密度解析をより見通しのよい解析手法へと発展させている。さらにこの解析手法を有機ドナーとしてよく知られている BEDT-TTF (bis(ethylenedithio)Tetrathiafulvalene) に適用し、C=C 伸縮振動が強い振電相互作用を示す理由を明らかにしている。

第 2 章では、遊離塩基ポルフィリンについて調べ、差電子密度のメソ炭素への局在化のために、遊離塩基ポルフィリンのカチオン状態における振電相互作用は、 π 共役系としては弱いことが明らかにされている。

結言では、本論文で得られた成果についての要約を行っている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、振電相互作用の解析手法ならびに振電相互作用を考慮に入れた単一分子伝導の計算方法の構築と、それに基づいた新規機能性材料の設計手法の確立を目標として研究した成果についてまとめたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 簡約振電相互作用密度の概念を導入し、振電相互作用密度解析をより洗練された解析手法へと発展させた。非平衡グリーン関数法に基づいて、振電相互作用を考慮に入れた単一分子伝導の計算方法を開発した。

2. 既存のホール輸送材料である TPD、TPA 及びカルバゾールにおける振電相互作用密度の解析を通して、高性能な電荷輸送材料を設計するための指導原理を導いた。具体的には、差電子密度を原子上に局在化させることで、振電相互作用を低減できることを示した。

3. 上記の研究成果に基づいて、既存の材料よりも高い電荷輸送性能を持つと期待できる新規ホール輸送材料 HAPBP ならびに電子輸送材料 HBCP の分子設計に成功した。

4. TPF においては、ジフェニルアミノ部位におけるクーロン相互作用がフルオレニル部位のそれよりも大きいことによって、差電子密度がフルオレニル部位で小さくなり、その結果、振電相互作用が弱くなることを明らかにした。ここで得られた知見は、機能性材料の分子設計において多体効果を利用できる道を開くものである。

5. 振電相互作用密度解析に基づいて、オリゴチオフェンのカチオン状態におけるポーラロン形成を考察し、ポーラロンサイズがチオフェン環 4 つ程度の大きさになる理由を明らかにした。

6. 金電極に DMcT、TTF-DT を架橋した系の非弾性電子トンネルスペクトルを理論的に求め、実験結果とよく一致する結果を得た。さらに振電相互作用密度解析に基づいて、スペクトルのピークの大小の理由も明らかにした。この研究成果は、単一分子エレクトロニクスにおける材料開発の基礎になると考えられる。

7. 遊離塩基ポルフィリンにおいて、差電子密度のメソ炭素への局在化のために、遊離塩基ポルフィリンのカチオン状態における振電相互作用は、 π 共役系としては弱いことを明らかにした。ここで得られた知見は、高移動度を示す新規なポルフィリン誘導体の分子設計と、それらを用いた有機薄膜トランジスタの開発への道を開くものである。

以上要するに、本論文は電荷輸送現象における振電相互作用の影響を分子レベルで解析・理解し、特に振電相互作用の制御に基づいた新規な機能性材料の開発を可能にするものであって、学術上、實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、平成23年1月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。