

京都大学	博士 (工学)	氏名	山田 知典
論文題目	Molecular and Electronic Structures and Charge-Transport Properties of Triphenylamine-Related Materials for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) (トリフェニルアミン系有機エレクトロルミネッセンス材料の分子構造・電子状態と電荷輸送特性)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、次世代光源としての応用が期待されている有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の電荷輸送材料について、素子特性の理解に重要である分子構造、電子状態を研究した成果をまとめたものであって、全六章からなっている。</p> <p>第一章は序論であり、有機 EL が次世代面光源として期待されていること、素子特性の向上に電荷輸送特性の分子論的理解が重要であることを述べている。しかし、有機 EL 素子においては、電荷輸送材料が非晶状態で用いられるために、その分子構造が明らかにされておらず、分子構造にもとづいた特性理解が困難であることを指摘している。また、電荷輸送特性の理解に重要な分子間パラメータである電荷移動積分がこれまでにほとんど検討されていないことも、電荷輸送特性の理解が不十分であった原因であると説明している。これらの背景のもとに、本研究を行うに至った動機および本研究の位置づけを述べている。</p> <p>第二章では、固体 NMR 法と量子化学計算の併用により、トリフェニルアミン系有機 EL 正孔輸送材料である <i>N,N'</i>-diphenyl-<i>N,N'</i>-di(<i>m</i>-tolyl)benzidine (TPD) の非晶状態における分子構造を報告している。まず、量子化学計算により、TPD の ^{15}N 化学シフト異方性 (CSA) が分子構造に強く依存することを見出している。この ^{15}N CSA の分子構造依存性と、非晶 TPD について実測した ^{15}N CSA とを用いて、非晶 TPD の分子構造を解析している。その結果、TPD の分子構造に重要なパラメータである N 原子まわりの平面性と N-C 結合のねじれ角を明らかにしている。同時に、固体 NMR 法と量子化学計算の併用が、非晶構造解析に有用であることを示している。</p> <p>第三章では、TPD における電子状態のコンホメーション依存性について詳細に報告している。化学シフトを、基底状態の電子密度に起因する反磁性シフトと、基底状態と励起状態の相互作用に由来する常磁性シフトに分割した上で、詳細な解析を行うことにより、第二章で得られた ^{15}N CSA のコンホメーション依存性の起源を示している。また、コンホメーション変化にともない、電荷輸送に関わる HOMO、LUMO の分布が変化することを明らかにしている。非晶 TPD の分子構造においては、HOMO が分子全体に非局在化、LUMO が分子中央のビフェイレン部位に局在化していることを見出し、このことが TPD の正孔輸送特性が電子輸送特性よりも高い一因であることを示している。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	山田 知典
------	---------	----	-------

第四章では、固体 NMR 法により、TPD のカチオン、ジカチオン状態を解析している。カチオンについては、 ^{15}N NMR シグナルが実験的に観測されず、ラジカルスピンの二つの N 核と強く相互作用していることを明らかにしている。ジカチオンについては、中性状態とは異なる単一の ^{15}N NMR シグナルを検出している。詳細な解析の結果、ジカチオン状態においては、ラジカルスピンの存在せず、キノイド型の構造となっていることを示している。また、得られた ^{15}N CSA スペクトルを量子化学計算により解析することで、TPD が中性からジカチオンに変化する過程で、N 原子のローンペア軌道から優先的に電子が抜かれていることを示している。これは、TPD の電子状態についての知見を与えるのみならず、固体 NMR が、電子状態変化を実験的にとらえられる有力な手法であることを意味する。

第五章では、TPD について、電荷移動積分および電荷移動の速度定数を示している。TPD 結晶におけるすべての二分子ペアに対して、電荷移動積分を計算している。Marcus 理論に基づき、電荷移動積分と再配列エネルギーの両方を考慮し、電荷移動速度定数を算出した結果、TPD における正孔移動の速度定数は、電子移動の速度定数よりも二桁以上大きいことを明らかにしている。また、TPD 結晶中において、正孔移動の速度定数が大きなペアが連続して存在する、すなわち、正孔輸送の経路が存在することを見出している。以上のことは、実験的に得られた TPD の電荷輸送特性と矛盾せず、本章で提示した解析手法の妥当性が裏付けられる。

第六章では、バイポーラー性、すなわち、正孔輸送特性、電子輸送特性ともに優れている 4,4'-N,N'-dicarbazolyl-biphenyl (CBP) について、その電荷輸送特性の発現原因を明らかにしている。第五章で提案した手法を用い、CBP 結晶中のすべての二分子ペアについて、電荷移動の速度定数を計算した結果、CBP の正孔移動、電子移動のいずれについても TPD の正孔移動と同じオーダーの速度定数を得ている。これは主に、CBP の HOMO、LUMO、TPD の HOMO が比較的分子全体に非局在化しているため、分子間距離が近い部位間で、分子間の軌道重なりが生じることに起因すると述べている。一方、TPD の LUMO は、比較的分子間距離の遠い分子中央部に局在化しており、分子間で軌道の重なりを作りにくいいため、電子移動の速度定数が小さいことを明らかにしている。

最後に結論において、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、トリフェニルアミン系有機 EL 電荷輸送材料の分子構造、電子状態について研究した成果を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. 固体 NMR 法と量子化学計算の併用により、有機非晶質材料の構造解析が可能であることを示した。有機 EL のみならず、有機太陽電池においても、その特性の分子論的理解には、非晶構造の解析が必要不可欠であるため、本手法は、今後重要な解析手法となり得る。

2. 上記手法により、有機 EL 正孔輸送材料である TPD の非晶構造を明らかにした。その結果、TPD の非晶構造が、過去に検討された量子化学計算による最適化構造と矛盾せず、結晶構造解析による分子構造とは差異があることを明らかにした。すなわち、量子化学計算によって行われた再配列エネルギー等に関する検討が、非晶 TPD についても有効であることを示した。

3. TPD のコンホメーションが、電荷輸送に重要な HOMO、LUMO の分布に強く影響することを明らかにした。また、非晶状態におけるコンホメーションにおいて、TPD の HOMO が比較的分子全体に非局在化していることを明らかにし、これが優れた正孔輸送特性の一因であることを示した。

4. TPD のカチオン化、ジカチオン化による電子状態変化を、固体 NMR 法により検出することに成功した。また、量子化学計算との併用により、TPD のカチオン化によって N 原子の $2p_z$ 軌道から電子が引き抜かれることを実験的に裏付けた。これにより、固体 NMR と量子化学計算の併用により、電荷移動の実験的解析が可能であることを示した。

5. TPD の結晶について電荷移動積分を計算し、正孔輸送に有利なパスが存在する一方、電子輸送に有利なパスは存在しないことを示した。これにより、実験的に得られた TPD の電荷輸送特性を分子論的に説明することに成功した。

6. CBP の結晶について、上記と同様の検討を行うことにより、CBP のバイポーラ一性の起源が、HOMO、LUMO の分布にあることを明らかにした。

本論文は、有機電荷輸送材料の特性理解に不可欠な分子構造、電子状態の解析手法を示しつつ、実際の系に適用し、電荷輸送特性の発現原因を述べており、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、平成 23 年 6 月 20 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。