

京都大学	博士 (工学)	氏名	岩原 直也
論文題目	Studies on Vibronic Coupling in Molecules (分子における振電相互作用に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、分子の振電相互作用定数の評価と解析、および振電相互作用に基づく分子の反応性や物性に関する研究をまとめたものである。本論文は第1部2章、第2部4章、第3部3章の全9章からなる本編と緒言、結言で構成されている。</p> <p>緒言では振電相互作用の定義と、ヤーン・テラー効果や振電相互作用を解析するための振電相互作用密度の説明を行っている。さらに、興味深い分子としてフラレンをとりあげ、振電相互作用に関する問題点を指摘している。</p> <p>第1部では、ヤーン・テラー効果に関する基本的な問題を扱っており、まず第1部第1章では、ヤーン・テラー変形の起源を議論している。ヤーン・テラー変形は、原子上電荷の静電相互作用を用いて説明されることがあるが、一方では3重縮退した立方体型分子では電荷の分布が対称で、電荷間の静電相互作用ではヤーン・テラー変形を説明できないことを指摘している。そこで振電相互作用密度の概念に基づいて Li_8^+ と Li_3 の振電相互作用を解析し、原子核上だけではなく結合上や面上の電荷密度分布が振電相互作用の決定に重要であることを示している。</p> <p>第1部第2章では、$E \otimes e$ ヤーン・テラー効果に対する同位体置換の影響を調べている。対象系としては、D_{3h} 対称の X_3 分子 ($X = \text{H, D, Li}$ 等) の1原子を同位体置換した X_2Y をとりあげている。振電相互作用が強い場合の解析から、同位体置換に伴う運動エネルギー項の変化により $E \otimes e$ ヤーン・テラー系に特有の1次元トラフが歪み、2つの極小が現れることを示している。振電波動関数はそれらの極小部分に局在するが、その機構は従前に知られている2次振電相互作用による局在とは異なるものであり、ここで提示された運動局在は新しい局在機構であることを提唱している。また、X_2Y は C_{2v} 対称であるが、ハミルトニアンのパリティ対称性により各振電準位が2重縮退することを明らかにした。以上の同位体効果について数値計算でも確認を行っている。さらに密度汎関数理論(DFT)計算に基づき、H_3 や Li_3 といった分子における運動局在の発現可能性の議論も行っている。</p> <p>第2部では、C_{60}^- の振電相互作用定数の決定と解析を行い、そこで得られた知見をもとに C_{60} の反応性や電子輸送材料の振電相互作用についての研究を行っている。第2部第1章では、近年測定された C_{60}^- の光電子スペクトルと DFT 計算から C_{60}^- の振電相互作用定数を見積もっている。また $T_{1u} \otimes (2a_g \oplus 8h_g)$ ヤーン・テラーハミルトニアンを用いて光電子スペクトルをシミュレートしており、これは実験結果をよく再現している。この結果得られた再配列エネルギーは、実験をもとにして得られた従前の値よりも約30%小さくなることを明らかにした。さらに DFT 計算により得られた振電相互作用定数を用いても、最新の光電子スペクトルの実験結果をよく説明できることを示した。</p> <p>第2部第2章では、振電相互作用密度の概念に基づいて C_{60}^- の振電相互作用を解析している。変角モードの振電相互作用密度は原子上に局在して振電相互作用が弱いこと、一方、伸縮モードの相互作用密度は $\text{C}=\text{C}$ 結合上に非局在化して同相互作用が強いことを示した。さらに $\text{C}=\text{C}$ 結合上の振電相互作用密度は、C_{60}^- の半占分子軌道(SOMO)の電子と被占分子軌道の電子間のクーロン反発により生じることも明らかにした。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	岩原 直也
<p>第2部第3章では、振電相互作用密度を C_{60} の環式付加反応の解析に応用している。C_{60}^- における反応モードに対する振電相互作用密度は $C=C$ 結合上に分布して、エチレンアニオンの同じモードに対する相互作用密度に似ていることから、C_{60} は環式付加反応においてエチレンと同様の反応性を持つと言えるが、その反応モードに対する振電相互作用密度の反応性指数として用いることの可能性を示している。</p> <p>第2部第4章では、有機太陽電池の電子輸送材料などに用いられるフェニル C_{61} 酪酸メチルエステルを含むいくつかの C_{60} 誘導体の振電相互作用の評価および解析を行っている。一般に輸送材料では、振電相互作用は電気抵抗の原因となって輸送効率を低下させるために、弱いことが好ましい。この C_{60} 誘導体では LUMO が C_{60} 部位に局在し、振電相互作用密度も C_{60}^- のそれに似ていることから、振電相互作用が C_{60} と同程度に抑えられることを示した。さらに誘導体の対称性が低い場合には活性なモードの数が多く、振電相互作用が大きくなることを明らかにした。以上から振電相互作用が弱い材料の設計指針として、(1) LUMO を置換基に非局在化させないこと、(2) 対称性を低下させないこと、の二点を得ている。</p> <p>第3部では、振電相互作用の概念をいくつかの分子に応用している。第3部第1章では、高分散バナジウム酸化物 (V_2O_5/SiO_2) の光触媒活性の発現機構を振電相互作用に基づいて調べている。V_2O_5/SiO_2 の活性種 VO_4 の HOMO と LUMO は活性中心に軌道係数をほとんど持たず、触媒活性を説明できない。しかし励起状態でのヤーン・テラー変形までを考慮すれば、HOMO が末端酸素に軌道係数を持つようになることが示されている。さらにフロンティア軌道近傍を取り込んだモデルハミルトニアンを用いる解析により、末端酸素が係数を持つ機構を明らかにしている。</p> <p>第3部第2章では、有機スピン分子の基底電子状態のスピン多重度と振電相互作用の関係を解析し、振電相互作用に基づく分子設計を行っている。有機スピン分子としては、<i>m</i>-フェニレンジアミンとその誘導体に着目している。<i>m</i>-フェニレンジアミンのジカチオンは基底3重項状態を持つが、分子の安定化のために例えばメトキシ基を導入した場合、基底状態が閉殻1重項状態になることを見出した。この理由として、閉殻1重項状態における振電相互作用が大きく3重項状態よりも安定化するためと考えており、さらに1重項状態での相互作用を低下させるためにビフェニル基を導入する分子設計を行って、基底3重項状態が回復することを示した。また振電相互作用密度解析から、ビフェニル基の導入によるメタフェニレン部位の差電子密度の減少と、差電子密度の原子上への局在が有効であると結論づけている。</p> <p>第3部第3章では、初めての炭化水素超伝導体とされるピセンの励起状態とアニオン状態における振電相互作用定数の評価と解析を行っている。励起状態の相互作用定数を用いることにより理論的に得られた電子エネルギー損失分光スペクトルは、実験スペクトルのピークの相対強度をよく再現している。ピセンモノアニオンの振電相互作用のうち、$C=C$ 伸縮モードに対する相互作用が最大であることを明らかにするとともに、振電相互作用密度を用いてその理由を説明している。</p> <p>結言では、本論文で得られた成果の要約を行っている。</p>			

氏名	岩原 直也
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、分子における振電相互作用によって発現する現象の解明と予言、および振電相互作用の評価と解釈に関する研究をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. 従前非縮退系に対して用いられてきた振電相互作用密度の概念を縮退系に応用し、ヤーン・テラー効果の本質的な起源を明らかにした。
2. ヤーン・テラー系における同位体効果について詳細に解析し、エネルギー準位や波動関数への影響を明らかにした。さらに、従前知られていたポテンシャルエネルギー項による波動関数の局在とは異なる、運動エネルギー項による新しい局在機構（運動局在）を提案した。
3. フラーレンモノアニオンの振電相互作用定数を、近年報告された光電子スペクトルと密度汎関数理論(DFT)に基づいて評価し、長年疑問とされていた実験と計算結果の不一致の問題を解決した。さらに振電相互作用密度を用いることで、振電相互作用の強さに明瞭な物理的描像を与えた。ここで得られた知見は、フラーレンの分子物性や、様々なフラーレン錯体の磁性や伝導性におけるヤーン・テラー効果の役割を定量的に調べるうえで有用である。
4. フラーレンモノアニオンについての解析結果を、フラーレンの反応性や太陽電池などの電子材料に用いられるフラーレン誘導体に応用することを試みた。前者ではフラーレンの反応モードに対する振電相互作用密度の環式付加反応における反応性指数としての可能性を議論し、また後者ではフラーレン誘導体の振電相互作用の解析を通して新規材料の設計指針を示唆した。
5. 高分散バナジウム酸化物における光触媒活性の発現機構について、励起状態におけるヤーン・テラー効果の発現に基づく解明を行った。
6. 有機スピン分子における振電相互作用と基底電子状態のスピン多重度との関係を示し、振電相互作用に基づく分子設計を提案した。
7. 初めての炭化水素超伝導体とされるピセンの振電相互作用を、電子エネルギー損失分光スペクトルを再現する理論的手法を用いて決定した。ここで得られた結果は今後のピセンの物性研究の基礎になると期待できる。

以上要するに、本論文では分子における振電相互作用に関する概念を明確に示し、振電相互作用の正確な評価と解釈のための方法論を確立した。これは分子の物性や反応性の本質的理解に役立つものであり、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24年2月17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、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。