

氏名	あごひろき 吾郷浩樹
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1595号
学位授与の日付	平成9年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	STUDIES ON ELECTRONIC PROPERTIES OF FUNCTIONAL POLYMERS AND RELATED MATERIALS (機能性高分子と関連物質の電子状態に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 山邊時雄 教授 藤本博 教授 田中一義

論文内容の要旨

本論文は電子・磁気機能性高分子の電子状態に関する理論的、実験的研究の結果をとりまとめたもので緒論、3部10章および結論から構成されており、さらに各部には序論が設けられている。

緒論では、機能性有機材料、特に高分子材料における電子・磁気・光物性およびそれらの応用分野における発展の基礎となる電子状態に関する理解の重要性について述べている。

本論文の第1部では σ 共役を有するポリシランのオリゴマーと π 共役を有するオリゴチエニレンを交互に含む高分子の機能性発現の可能性について取り上げ、その中性状態ならびにカチオン状態における電子構造や磁氣的性質についての解析を展開している。

第1章では、 π と σ の二種類の共役系の関係について半経験的結晶軌道法により解析している。この種の高分子では超共役の効果は小さく、ケイ素部が π 電子に対して一種の量子井戸的な役割を果たすことを確認している。さらに実験的に観測される吸収スペクトルはチエニレン部の π 電子の遷移に由来することも示している。

第2章では、この高分子をカオチン化した状態について、不對電子の性質ならびに不對電子間の相互作用について調べている。チエニレン部がチオフエン1量体から成る高分子では硫黄原子上に局在スピンを与えるのに対し、3量体のときは非局在化したポーラロンのスピンを与えることを示唆している。さらにスピン間の強磁性的カップリングの可能性についても検討している。

第3章では、実際にこれらの高分子について酸化剤を用いてカチオン化を行い、その電子状態の変化を吸収スペクトル、電子スピン共鳴法等によって調べている。その結果、チエニレン部のチオフエン環の数の増加につれて、生成したラジカルが局在スピンからポーラロンのスピンへと変化することを見出している。

第2部では、ほぼ金属的な性質を有し、外場に対して敏感な反応が期待できるバンドギャップが非常に小さな π 共役高分子の電子構造について検討している。

第1章ではチエノチアジアゾールを含む高分子が0.9 eVとポリチオフェンの半分以下の小さなバンドギャップを示す由来について、非経験的分子軌道法及び結晶軌道法に基づいて考察している。この小さなバンドギャップは非結合性分子軌道に由来していて、むしろ π 共役は余り発達していないこと、オリゴマーから高分子への長鎖化の過程で電子構造が大きく変化することを明らかにしている。

第2章では、ポリアセンにおける磁場の影響をベクトルポテンシャルを導入することで解析的に調べ、バンドギャップと系の電子エネルギーが磁場の増加に伴い周期的に変動することを指摘している。

第3部では、リチウム二次電池の電極材として高い容量を示す低温熱処理炭素であるポリアセン系有機半導体(PAS)を取り上げ、電子構造およびリチウムの貯蔵機構について検討している。

第1章では、電子スピン共鳴法を通じて、リチウムが引き起こすPASの電子構造の変化を検討し、スピン-軌道相互作用が共鳴スペクトルの線幅の広がりから確認できること、リチウムにより半導体的性質から金属的性質に転移することを明らかにしている。

第2章では、アルカリアジドの熱分解を利用してPASへのドーピングを試みている。電子スピン共鳴スペクトルの線幅がアルカリ金属の原子番号の1.2乗に比例して広がることから、ドーピングが達成されていることとスピン-軌道相互作用の存在を確認している。

第3章では、リチウム核の固体核磁気共鳴法によってPAS中のリチウムの存在状態を調べ、観測されるナイトシフトに基づいてリチウム核への伝導電子のホッピング現象の存在を明らかにしている。また緩和挙動より、スペクトルは単一成分のリチウムに対応していることも示している。

第4章では、PASの細孔構造を明らかにするためにキセノン核の核磁気共鳴法を用い、PASは直径約8 Åの細孔を有し、リチウムのドーピングによって細孔が埋め尽くされることを明らかにしている。

第5章では、リチウムの貯蔵サイト及びリチウムの電荷について分子軌道法によって理論的に解析している。リチウムの貯蔵量には炭素層状骨格と表面が関係しているが、層間と表面ではリチウムの電子状態に大きな差異があることを示唆する結果を得ている。

結論では以上の結果を総括し、今後の研究課題や展望について考察している。

論文審査の結果の要旨

固体化学の分野における重要な研究課題である有機機能性材料の分子設計には理論と実験の緊密な連携が必要とされる。本論文は電子・磁気機能性高分子と関連物質の電子状態に関する理論的、実験的研究の結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. オリゴチオフェンのような π 共役ユニットを含む有機ケイ素高分子の電子状態について結晶軌道法を用いて検討し、これらの高分子系では π 電子が σ 結合部分を障壁とするポテンシャル井戸の中に閉じこめられていることを示した。さらに、酸化してカチオン化させた際には不対電子が π 共役内に閉じこめられ、チオフェン環の数の増加に従って局在スピンからポーラロンのスピンへ変化することを理論、実験両面から明らかにした。

2. チエノチアジアゾールを含む高分子が、小さなバンドギャップを与える理由について、分子から高分子への発展という観点から分子軌道法と結晶軌道法を用いて検討し、非結合性分子軌道がバンドギャップ

プの減少に大きく寄与していることを示した。

3. 直流磁場が π 共役高分子の電子構造に与える影響を明らかにするために、ポリアセンについて解析的に検討し、磁場の増加とともにバンドギャップと電子エネルギーが周期的に変化することを示した。

4. リチウム二次電池の電極材として高い容量を示すポリアセン系有機半導体の電子構造とリチウム貯蔵メカニズムについて、電子スピン共鳴法、固体核磁気共鳴法、分子軌道法等により詳細な検討を行い、伝導電子のスピン-軌道相互作用の存在、金属的電子構造への転移、リチウム核の動的挙動、並びにリチウムを安定に貯蔵する炭素構造と配向性などについての有用な知見を得た。

以上、本論文は高分子を中心とした機能性材料の電子・磁気物性について量子化学的手法並びに種々の物性測定を通じて電子状態を調べ、デバイス、エネルギー材料への応用に向けた基礎研究を行っており、その成果は学術上、応用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9年1月22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。