

京都大学	博士 (工学)	氏名	上島 基之
------	---------	----	-------

論文題目	Theoretical Design of Light-Emitting Molecules Based on Vibronic Coupling Density Analysis (振電相互作用密度を用いた発光分子の理論設計)
------	---

本論文は、発光材料における振電相互作用定数(VCC)の評価と解釈、および振電相互作用を抑制した発光効率の高い新規発光材料の設計指針をまとめたものであり、3編11章からなる本編と、緒言、結言で構成されている。

緒言では現行の有機EL素子に用いられている発光材料とその特性について述べている。また本論文を通して用いられる振電相互作用密度(VCD)に基づく解析手法の理論的基礎を説明している。

第1編では発光材料における振電相互作用の解析手法の確立を行っている。まず第1編第1章ではHellmann-Feynman (HF)定理の破れの起源についての考察を行っている。例として $CO^+(X^2\Sigma^+)$ を取り上げ、VCCの基底関数依存性と、浮動基底がVCCに与える効果を検証しつつHF定理の破れについてVCD概念に基づく解析を行っている。原子核近傍における差電子密度の対称分布がHF定理の破れに由来することを解明し、価電子軌道はHF定理の破れに寄与しないことから、VCDに基づく解析はHF定理に依らず定性的理解を与えうるものであると結論づけている。第1編第2章ではVCDの概念を一電子密度に一般化し、さらに遷移双極子モーメント密度(TDMD)という概念を提案している。TDMDは遷移双極子モーメントの密度表示であり、これを通じて遷移双極子モーメントの大きさを解析することができる。そしてVCDおよびTDMDの組み合わせによる解析によって、それぞれ無輻射過程および輻射過程の両方の制御が可能となることを提示している。

第2編では既存の発光材料におけるVCD解析に基づいて、高性能な発光材料を開発するための設計指針を導出している。第2編第1章では有機EL素子の電子輸送および緑色発光材料として用いられるtris(8-hydroxyquinoline)aluminium (III) (Alq_3)における振電相互作用について考察を行っている。 Alq_3 には対称性が異なる構造異性体が存在し、そのうち分子構造の対称性が高い*fac*- Alq_3 は高い蛍光量子収率を示すことが知られている。ここでは対称性を考慮するために対称適合化振電相互作用密度という概念を提案し、*fac*- Alq_3 に対して適用することを通じた無輻射緩和過程の詳細な解析を行うことによって、高い対称性がもたらすVCDの非局在化が振電相互作用の抑制に寄与するために*fac*- Alq_3 が高い蛍光量子収率を示すことを導出している。第2編第2章では有機EL素子の青色発光材料として用いられる2-methyl-9,10-di(2'-naphthyl)anthracene (MADN)と9,10-bis(3'',5''-diphenylbiphenyl-4'-yl)anthracene (TAT)における量子収率の差異を、遷移双極子モーメントおよび振電相互作用の観点から解析している。これにより、Franck-Condon (FC) 励起状態からの π 平面の振れに関する振動緩和が輻射遷移において重要な役割を担うことを示している。その意味するところは振動緩和後にしみ出す重なり密度が遷移双極子モーメントの増加に寄与するというもので、TDMD解析によって初めて理解されるものである。さらに振動緩和および内部転換の起源となる振電相互作用を減少させるためには、アントラセン骨格に分布する差電子密度および重なり密度の低減が重要であることをVCD解析によって見出している。以上の解析から得られた知見をもとに、量子収率を向上するための分子設計指針を導出している。第2編第3章ではオリゴアセンのFC励起状態(1^1B_{1u})におけるVCCの計算に基づいて、ストークスシフトの*n*依存性 (*n*は環の数) についての考察を行っている。*n*が大きいときには差電子密度の非局在化がもたらされ、ポテンシャル導関数との重なりが小さくなるために大きなアセンではVCCが減少し、ストークスシフトが小さくなることを解明している。第2編第4章ではアントラセンの塩素置換による蛍光量子収率の違いを検討するため、VCDおよびTDMDによる解析

京都大学	博士 (工学)	氏名	上島 基之
<p>を行うことによって、以下の知見を得ている。すなわち (i)アントラセンの差電子密度は分子の長軸方向両端の炭素間結合に局在し、塩素置換により差電子密度が低減されて振動緩和が抑制されること、(ii)塩素一置換体では対称性が低下し、内部転換に寄与する活性モードの数が約2倍に増加するために内部転換の比率が増大して量子収率が低下すること、および、(iii) 塩素置換により重なり密度が塩素に引きつけられて TDMD が大きくなり、量子収率向上に寄与することである。以上の塩素置換効果の解析から得られた知見をもとに、アントラセン誘導体における高い量子収率を得るための分子設計指針を導出している。第2編第5章ではスズポルフィン錯体の熱活性型遅延蛍光(TADF)の精密な帰属を行うことにより、新しい機構を提案している。スズポルフィン錯体を用いた有機 EL 素子は TADF を発するが、これは従来、第一励起三重項状態(T_1)から第一励起一重項状態(S_1)への項間交差を介した蛍光過程と考えられていた。ここでは理論的根拠に基づきながら、T_2 から S_1 への逆項間交差(RISC)を介した蛍光であると帰属している。これは従来の熱活性型遅延蛍光と異なる機構であり、分子骨格の高い対称性により生じる選択則が重要となることを見出したもので、この新たな機構を対称規制熱活性型遅延蛍光 (SC-TADF) と定義している。</p> <p>第2編第6章では電子スペクトルに現れる振動構造の計算方法を開発してシクラジン系材料に対して適用し、実験結果との良好な一致が得られることを示している。さらに溶媒効果によるスペクトルの差異についての考察を行っている。すなわち溶媒効果を取り込むことによって大きな差電子密度が C-C 結合領域に現れ、その結果として VCC が大きくなること、したがって電子スペクトルにおける振電プログレッションがより明瞭に現れ、実験結果の定量的な再現が可能であると結論づけている。</p> <p>第2編第7章では VCD 解析を用いて正孔輸送材料であるオリゴフルオレンの VCC における鎖長依存性について考察し、鎖長の増加に伴って VCC が減少することを見出している。さらにオリゴフルオレンにおける振電相互作用が小さい理由について VCD 解析を用いた考察を行っている。フルオレンでは鎖長が長くなるにつれて分子中央の差電子密度が減少することによりポテンシャル導関数との重なりが小さくなり、振電相互作用が抑制されることを示している。ここに現われる差電子密度の減少は、イオン化したオリゴフルオレンにおける軌道緩和によるものであることを解明している。これらの知見をもとに、効率的な正孔輸送性能を有する分子の設計指針を導出している。</p> <p>第3編では第2編で得られた分子設計指針に則った高効率な発光材料の理論設計を行っている。第3編第1章では第2編4章で得られた設計指針をもとにしてアントラセンを出発骨格とする高い蛍光量子収率をもつ材料の理論設計を行い、実際の合成および測定により、その設計指針の有効性が裏づけられることを明らかにしている。第3編第2章では第2編5章で得られた SC-TADF 機構に加えてさらに新たな機構で TADF を引き起こす分子の電子構造を提案し、それを得るための設計指針を提示している。すなわち分子の高い対称性から生じる選択則を利用することで S_1 や T_1 以外の励起状態間である S_m-T_n の RISC を介した TADF が可能となり、さらにそれらのエネルギー差 ΔE_{ST} を負に示すことを示したうえで、これを逆転一重項-三重項(<i>i</i> ST)電子構造と定義している。これらの概念は従来の TADF 分子設計の幅を広げるもので、さらに <i>i</i> ST 電子構造を有する具体的な理論設計も行っている。</p> <p>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。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は分子発光における振電相互作用解析のための理論構築、高量子収率の発光材料の設計指針の導出、およびこれらの利用による新規発光材料の具体的な提案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. 対称適合化振電相互作用密度の概念を導入し、振電相互作用密度概念に基づく解析手法をより洗練された形式へと発展させた。併せて遷移双極子モーメント密度の概念も提案し、輻射過程を解析する手法を開発した。また振電相互作用理論に基づいて、電子スペクトルに現れる振動構造を計算する方法を導出した。
2. 既存の正孔輸送材料であるオリゴフルオレンにおける振電相互作用密度解析を通して、高性能な正孔輸送材料を開発するための分子設計指針を導いた。具体的にはモノマーの末端炭素の **HOMO** の軌道係数を小さくし、モノマー間の二面角を大きくするものである。
3. アントラセンの塩素置換による蛍光量子収率の変化について、振電相互作用の観点から解析を行うことで、アントラセン誘導体において高い量子収率を得るための分子設計指針を与えた。アントラセンを基本骨格とする高効率蛍光分子の設計指針の本質は以下のようなものである。すなわち (i) アントラセン分子両端の差電子密度を低減し、(ii) 9,10 位に沿って重なり密度を広く分布させ、(iii) 対称性を D_{2h} に保つような置換基を導入する。
4. 上記の設計指針に則ってアントラセンを出発骨格として理論設計した発光分子 2,8-di-*tert*-butyl-5,11-bis(phenylethynyl)benzo[1,2-f:4,5-f']diisoindole-1,3,7,9(2*H*,8*H*)-tetraone は、実際の合成・蛍光特性の評価から蛍光量子収率が 96 % であることが示された。これは理論化学的知見の応用による有意義な成果であると認められる。
5. スズポルフィン錯体の熱活性型遅延蛍光の精密な帰属を行うことにより、その新しい機構を提案した。これは従来の発光原理の理解を拡張するものである。
6. さらに上記で得られた新規発光原理の知見に基づきながら、高効率発光分子の具体的な理論設計を行っている。これは発光材料における開発の展望を広げるものである。

以上要するに、本論文は振電相互作用の解析手法が無輻射過程に対する本質的理解を与えることを実証し、さらに振電相互作用の制御に基づいて高効率発光材料の新規な創出を可能にしたことを示すものであって、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26年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、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。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

