



Title	開殻一重項分子系の化学修飾による電子物性の変化に関する理論的研究
Author(s)	木下, 啓二
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/56059
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (木下 啓二)

論文題名 開殻一重項分子系の化学修飾による電子物性の変化に関する理論的研究

論文内容の要旨

和文

本研究では開殻一重項分子系を化学修飾することによって、その電子物性がどのように変化するかを量子化学計算を用いて解析した。ラジカル性を有する系としてベンゼン環が縮合した graphene が広く知られているが、ボトムアップのアプローチからラジカル性を有する多環芳香族炭化水素が数多く合成されている。これらの分子はラジカルソースとしてジグザグ端、phenalenyl、trioxotriangulene (TOT) 構造を部分的に有しており、その電子物性は化学修飾によって容易に変化させることができる。そのため開殻 π 電子系を持つ分子として zethrene と TOT を取り扱った。Zethrene はラジカルサイトとして二つの phenalenyl 骨格が分子内で化学結合を介した相互作用 (through-bond) をする系である。一方 TOT 誘導体は結晶中のカラム構造において隣り合う分子同士が空間を介した相互作用 (through-space) をしている。これら through-bond、-space の二つの観点から、化学修飾によってラジカルサイトの相互作用や分子が持つ電子物性にどのような影響があるのかを解析した。特に電気伝導性に関して著しい変化を与えることが示された。

Through-bond の相互作用を持つ系として取り扱った zethrene 系列の分子に対しては酸素吸着によって物性変化を解析した。Zethrene はその分子内に 2 つの phenalenyl 構造を有している。まず phenalenyl と酸素分子が可逆的な吸着状態を形成する可能性を示したのち、これを zethrene へと拡張した。さらに弾性散乱 Green 関数法を用いて zethrene を用いた分子デバイスモデルの電流値を計算することで、酸素吸着の電気伝導性への影響を調べた。その結果、酸素分子の有無によって電流を on/off することができることを示した。

Through-space の相互作用を持つ TOT については、導入した置換基の違いが電子状態にどのように影響するのかを解析した。具体的には Br_3TOT と $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ の二つの TOT 誘導体の電子状態に関して Hubbard モデルハミルトニアンを用いた解析を行い、それぞれ金属相と絶縁体相になることを示した。さらに非平衡 Green 関数法を用いて電気伝導性の計算を行ったところ Br 体では金属的、t-Bu 体では絶縁体的な挙動を示すことを示した。

英文

In this thesis, effects of chemical modification on electronic properties of open singlet molecular systems were investigated with quantum chemical computational methods. Although graphene is widely known as a system which has radical character on its edge state, several open-shell polycyclic aromatic hydrocarbons are synthesized by bottom-up approach. Electronic properties of these molecules which have substructures similar to zigzag edge, phenalenyl skeleton or TOT skeleton as radical sources are easily affected by chemical modification. For the reason, zethrene series and TOT derivatives were employed as open singlet molecular systems. Zethrene series have two phenalenyl units which interact each other through chemical bonds. On the other hand, TOT derivatives have through-space interactions. In the point of view of these interactions, chemical modification of open singlet molecular systems were studied.

First, I investigated interaction between phenalenyl as elementary radicals and O_2 molecule to find chemisorption state. Next, the sorption state was extended to zethrene molecules which had through-bond interaction and effects to electronic properties were elucidated. In addition, using an elastic scattering Green's function method, I - V characteristics of these systems were also calculated. In the results, it was shown that conductivity of these systems could be controlled by chemisorption of O_2 molecules.

In the case of through-space systems, electronic states of two derivatives of TOT (Br_3TOT and $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$) were analyzed with Hubbard model Hamiltonian. In the results, it was shown that Br_3TOT and $(\text{t-Bu})_3\text{TOT}$ were metallic phase and insulator phase, respectively. Furthermore, I - V characteristics of these systems were also

calculated with nonequilibrium Green's function method and comparable results were obtained.

As stated above, it is showed that electronic properties of open singlet molecular systems can be controlled by suitable chemical modifications.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (木 下 啓 二)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	奥村 光隆
	副 査	教授	中澤 康浩
	副 査	教授	塚原 聡

論文審査の結果の要旨

本論文では開殻一重項分子系を化学修飾することによって、その電子物性がどのように変化するのかについて量子化学計算の観点からその機序の解析を行っている。新規性として、ラジカルサイトの相互作用を結合を介するものと空間を介する系に化学修飾の導入によって電子構造にどのような変化が起こるかを明らかにした点が挙げられる。特に電気伝導性に関して著しい変化を与えることが示されている。

第 1 章では論文全体の導入として開殻一重項分子系の研究に関する先行研究の背景や現状が簡潔に記述されている。続く第 2 章には本研究で用いた計算手法がまとめられている。第 3 章では開殻芳香族炭化水素と酸素分子との相互作用を解析することで、 π 電子系と酸素分子との相互作用可能性とそれによる物性変化を示唆している。第 4 章は 3 つの部分から成る。はじめの部分では第 3 章で得られた知見を発展させる形で開殻 π 電子系の最も簡単な分子である phenalenyl への酸素分子の吸着構造を明らかにしている。続く部分では、ふたつの phenalenyl 骨格を持つ zethrene 分子を through-bond の相互作用を持つ系として取扱い、酸素分子の吸着によってどのように電子構造を変化させるのかを解析している。最後の部分では through-space の系として二つの TOT 誘導体が置換基の効果によってどのように物性を変化させるのかを解析している。そして第 5 章では、第 4 章で扱った系を用いて分子デバイスモデルを構築し、電気伝導性の計算を行っている。その結果 through-bond、through-space の双方の系において化学修飾が電気伝導性を大きく変化させることを示すことに成功した。

以上のように本論文は、理論的側面から一重項ラジカルを含む開殻有機分子の電気伝導性に関する基礎研究に大きく貢献した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。

