

論文の内容の要旨

論文題目 Theoretical Studies on Halogen Centered NonCovalent Interactions in Materials Design: From Molecular Clusters to Photovoltaic Perovskite Solar Cell Semiconductors

(材料設計におけるハロゲンによる非共有結合相互作用に関する理論的研究：分子クラスターから太陽光発電用ペロブスカイト半導体に向けて)

氏名 アルピタ バラドワージ Arpita Varadwaj

本論文の主な目的は、光電池や他の光電子応用のための材料開発に不可欠な電子構造計算を用いて、ハロゲン誘導体の「トポロジー的意味」を導入、実証することである。これまで、多くの科学者は、様々な実験的合成技術を使用して、様々な機能を有する多様な化学物質由来の何百万もの人工結晶材料の開発および設計に励んできた。本論文では、ハロゲン誘導体が他の化学物質と相互作用することによって水素結合、ハロゲン結合および他の分子間結合相互作用を形成し、様々な多機能化合物を設計する方法を紹介する。これらの化合物の形状を安定化する際の相互作用の性質および特徴の理解が主要なテーマとなる。

水素結合およびハロゲン結合は、分子内または分子間で起こり得る。それらは競争的であり、ガス、液体および/または固体状態の化学系を安定化するために、個々にまたは同時に起こり得る。それらは姉妹相互作用と呼ばれ、非共有結合化学の領域に分類されている。この話題は、数十年にわたり多くの科学者によって継続的に議論されてきた。1954年にノーベル化学賞を受賞した Linus Pauling は、分子領域と材料における化学結合の基本的な理解に重要な貢献をした人のひとりである。

本学位論文で提示された化学化合物をモデル化する場合の現在の最先端の計算手法は、密度汎関数法と結合クラスター理論である。いくつかの特定の系に対する関心に応じて、電子構造計算は、非周期的に、あるいは周期的な境界条件を用いて、またはこれら2つを組み合わせることで実行された。実施された電子構造計算のほとんどは気相で実行されたが、研究された化学系は、単一分子または二分子錯体、および/または最大15程度の構成単位を含むオリゴマーのいずれかに限定されている。これらのモデル化された系のいくつかは、実験的に知られていたか、またはハロゲン誘導体を含む結合相互作用のトポロジーを理論的に理解するために設計された。

研究された化合物における非共有相互作用の同定および特徴付けのために、3つの理論的アプローチが本論文全体を通じて用いられている。最初のもは分子内の原子の量子論である。これは本来、Richard Bader によって開発された電荷密度に基づく手法であり、その結合臨界点および結合経路トポロジーおよび他のいくつかの結合を介した化学結合相互作用を記述子とする。還元密度勾配と呼ばれる第2の理論的アプローチは、非共有結合相互作用の探索に用いられる電荷密度アプローチである。第3に最も重要な電子供与結合軌道と受容軌道との間に関与する

様々な電荷移動非局在性を探索するために自然結合軌道アプローチを適用した。

第 1 章では、本論文の基礎となる研究の背景を概説する。これは、光エネルギー変換のための機能材料設計における非共有結合相互作用の分類と基礎化学、およびそれらの多方面への応用のための材料開発の簡単な歴史的調査を含む。また、三ハロゲン化ペロブスカイト太陽電池系の現状と、非共有結合相互作用がそれらの設計に役立つ方法についての簡単な議論を含む。

第 2 章と第 3 章では、複雑な系の化学的結合相互作用の電子構造、エネルギーおよび電荷密度に基づく研究について議論する。特に、分子中の完全に負に共有結合したハロゲン誘導体（例えば、パーフルオロベンゼン）は、パートナー分子上の負の部位と非共有結合し、二分子クラスターおよび三分子クラスターを形成することが示される。この研究では、静電クーロンの法則に反する負のサイト間の引力の概念を導入しているが、反発と競合する能力を有する分極および分散による相互作用が支配的である場合、これは不可能ではないことが示されている（静電交換相互作用）。

第 4~6 章は、三ヨウ化鉛ペロブスカイト構成ブロックおよびそれらのナノクラスターの電子構造、エネルギー、電子特性、および電荷密度に基づく研究成果を説明する。これらの系は、特に薄膜太陽エネルギー半導体技術分野において、現在進行中の研究の中心である。これらは最近太陽光発電の分野で「希望の星」として発見され、将来のエネルギー危機を解決することが期待されている。化学結合の統一されたトポロジー（第 4 章）、水素結合相互作用（第 5 章）の添加剤および非添加の協同的性質の重要性および分子間電荷移動の性質など、様々な基本的に重要な特性（第 6 章）が、これらの材料の現在の理解を高め、さらにより繊細な材料の将来的な設計を支援するために議論されている。第 7 章では、光電池用の新しい三ハロゲン化ペロブスカイト材料を提案し、ブロック結合エネルギーを材料開発のためのツールとみなすべきであることを示している。第 8 章は総括であり、本論文の結果をまとめ、今後の研究の方向性についての展望を述べている。

本学位論文は、物質科学、結晶工学、分子および生体分子医薬品設計の広範な分野、特に機能性材料の開発、また結晶学、ナノテクノロジー、環境・エネルギー材料、合成、理論、計算、超分子化学の基礎的分野に貢献する。さらに太陽電池材料のハロゲン結合および水素結合相互作用の研究者、また多方向の目的のためにハロゲン支援材料を設計する計算技術を使用したい研究者にとって有用である。