

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 アルピタ バラドワージ

本論文は「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)」と題し、全8章からなる。本論文では、太陽電池や光電子デバイス応用のための材料開発を目指し、電子構造計算を用いて、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生ずる水素結合、ハロゲン結合等の非共有結合相互作用を電荷密度のトポロジー的観点から解析し、それらの性質および特徴の理解が主要テーマとなっている。

第1章では、本論文の基礎となる研究の背景について概説している。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略な歴史的背景について紹介している。また、ハロゲン化ペロブスカイト太陽電池系の開発についての現状と、非共有結合相互作用がそれらの材料設計に役立つことについて導入的に述べている。

第2章ではハロゲン誘導体における非共有結合相互作用の同定および特徴付けのための三種の理論的アプローチについて論じている。第一のものは分子内原子の量子論である。これはRichard Baderによって開発された電荷密度に基づく解析手法であり、化合物の結合臨界点、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電荷密度解析手法の記述子としている。還元密度勾配と呼ばれる第二の理論的アプローチは、電荷密度アプローチであり、非共有結合相互作用の探索に用いられている。第三に最も重要な電子供与軌道と電子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が適用されている。

第3章では第2章の理論的解析法に基づいて、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ている。静電クーロン相互作用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、クーロン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（静電交換相互作用）、負のサイト間の引力が可能となることが示されている。

第 4～6 章では、ハロゲン誘導体としての、ヨウ化鉛ペロブスカイトおよびそれらのナノクラスターについての非共有結合相互作用の解析が展開されている。これらの系は、太陽光発電の分野で将来のエネルギー危機を解決する「希望の星」として期待されている。第 4 章では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ における非共有結合相互作用について電荷密度のトポロジー解析の観点から統一的に議論している。第 5 章では、特に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の化学に注目し、有機カチオンの協同的運動にともなうエネルギーランドスケープの解析から、構造と電子物性の相関を検討している。第 6 章では、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ とパートナー分子との分子間電荷移動に関して、従来の HOMO、LUMO 間の相互作用による一段階電荷移動とは異なり、ハライド鉛イオンを介した三段階電荷移動の機構を新たに提案している。

第 7 章では、太陽電池用の新しいハロゲン化ペロブスカイト材料を提案している。ブロック結合エネルギーの概念を材料開発のためのツールとして用い、一連の NH_3XPbY_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ペロブスカイト材料を理論的に設計している。これらの系は、非常に強い非共有結合相互作用を有し、対応する $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbY}_3$ や $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnY}_3$ と比較して大きな安定化エネルギーが得られると予測している。またバンドギャップが幅広く制御可能であり、太陽電池材料として期待される材料として提案している。

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。

以上のように本論文は、ハロゲン誘導体を用いた、太陽電池や光電子デバイス応用のための材料開発に関して、化学結合のトポロジー的解析に基づいて、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生ずる水素結合、ハロゲン結合等の非共有結合による機能創出のための設計指針を提示した。本論文で得られた理論的知見は、新規機能性材料設計の計算化学、及び化学システム工学に大きく貢献する。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。