

# 学位審査報告書

(ふりがな) 氏名	つつみ じゅんや 堤 潤也
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第 号
学位授与の日付	平成 年 月 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	理学研究科 化学専攻
(学位論文題目)	<p><b>Solid-state structures and electronic properties of organic molecules fabricated by connecting electron donor and acceptor components</b></p> <p>(電子ドナーと電子アクセプターをもつ有機分子の固体構造と電子物性)</p>
論文調査委員	(主査) 佐藤 直樹 教授 磯田 正二 教授 加藤 重樹 教授

## (論文内容の要旨)

電子ドナー(D)と電子アクセプター(A)を連結した DA 型分子は、分子の電子的性質と集合構造の双方に依存して焦電性や光学的非線形性など様々な固体物性を示す。そのため、DA 型分子の特性とその集合構造を制御する種々の試みが今までになされているが、普遍的な方法が確立している訳ではない。このような背景の下、本学位論文としてまとめた研究は、DA 型分子の集合構造や固体物性の制御の新たな知見を得るため、両性極性分子{4-[4,5-bis(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]cyclopenta-2,5-diene-1-ylidene}malononitrile (BMDCM) と両性イオン分子 pyridinium 1,3-dihydro-1,3-dioxo-2*H*-inden-2-ylide (PI) の二種類の分子を対象とし、実験と理論計算の両面から行ったものである。

1. 両性極性分子 BMDCM: BMDCM は電子ドナーの 1,3-dithiol-2-ylidene と電子アクセプターの dicyanomethylene をキノイドで連結した分子で、D と A 双方の部位の電子的性質が保持されると考えて設計された分子である。本論文では、紫外光電子分光法と逆光電子分光法を用いて BMDCM 固相のイオン化エネルギーと電子親和力を決め、電子構造の観点からその両性について検討した。

両分光測定から、BMDCM 固相のイオン化エネルギー閾値  $I_s^{\text{th}}$  と電子親和力閾値  $A_s^{\text{th}}$  がそれぞれ  $5.1 \pm 0.15$  eV、 $3.5 \pm 0.4$  eV と求めた。これらの値は、BMDCM の D, A 部位それぞれの母体分子としての tetrathiomethoxytetrathiafulvalene (TTM-TTF) と tetracyanoethylene (TCNE) の各々  $I_s^{\text{th}} = 5.0$  eV と  $A_s^{\text{th}} = 4.0$  eV に匹敵している。これらのことから、BMDCM が分子設計どおり D, A 双方の性質を併せもち、固相でもそれを保っていることが明らかになった。

2. 両性イオン分子 PI: 電子ドナーの pyridine と電子アクセプターの 1,3-indandione を連結した PI は、BMDCM とは異なり顕著な分子内電荷移動による電荷分離が特徴の両性イオン分子である。PI はその集合構造により光・電気屈折率変化や第二次高調波発生等の電子物性が期待されるため、集合構造を制御する試みがなされてきたが、いずれも問題を残していた。本論文では、PI の indandione 部位の 4, 5 位を窒素置換した 4N-PI, 5N-PI を採りあげ、その X 線結晶構造解析により集合構造に対する窒素置換効果を明らかにした。また、それらの真空蒸着薄膜の表面電位測定から、4N-PI に顕著な誘電分極を認めた。

結晶構造解析の結果は、5N-PI が PI と同じく反転対称な集合構造をとるのに対し、4N-PI は反転非対称な集合構造をとることを明らかにした。そのため、原子-原子ポテンシャル法に基づく格子エネルギー計算を行い、それらの構造の違いについて説明を図った。その結果、PI や 5N-PI には認められない C-H...N 結合が 4N-PI のみ確認でき、その反転非対称な構造を安定化していることが分かった。弱い水素結合である C-H...N 結合が PI 系の集合構造を決定しており、これは DA 系の構造制御にとっての一つの有用な知見とみなせる。

さらに、それらの分子の真空蒸着薄膜をシリコン自然酸化表面上に作製し、その自発分極を Kelvin 法によって測定した。そして、4N-PI についてのみ反転非対称な膜構造に基づく  $0.16 \text{ mC m}^{-2}$  の誘電分極を観測した。この誘電分極は可吸収光の照射により消失することも分かった。そのメカニズムの完全な解明には至っていないが、光吸収により生成した光電荷が主要な役割を演じていることは、光伝導測定など他の実験結果からも明確である。

## (論文審査の結果の要旨)

本学位論文は、電子ドナー(D)と電子アクセプター(A)を連結した分子の集合構造制御により特徴的な固体電子物性を実現するための新たな知見を得る目的から、両性極性分子{4-[4,5-bis(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]cyclopenta-2,5-diene-1-ylidene}malononitrile(BMDCM)と両性イオン分子pyridinium 1,3-dihydro-1,3-dioxo-2*H*-inden-2-ylide(PI)の二種類の分子について、申請者が実験と理論計算の両面から行った研究の成果をまとめたものである。

申請者は、D, A双方の部位の電子的性質が保たれるよう設計された両性極性分子BMDCMの真空蒸着薄膜について紫外光電子・逆光電子分光測定を行い、固相のイオン化エネルギーと電子親和力を精確に決定した。これらの値を種々の有機固体の既報値と比較検討し、BMDCMが設計どおり高いD, A性を併せもつことを明らかにした。また、分子の電子状態計算を行った結果も踏まえ、BMDCMのD部位とA部位を結ぶキノイド結合が分子のイオン化状態の安定化に寄与しており、その結果がBMDCMのD性とA性の双方を高めて顕著な両性を導いていることを明示した。これらの知見はDA型分子のフロンティア電子構造の制御に有用であり、小エネルギーギャップ有機半導体の設計指針としても意義がある。ゆえに両性極性分子に関する以上の研究は十分な評価に値する。

次に申請者は、BMDCMとは異なりDA間の顕著な分子内電荷移動に基づく電荷分離が特徴の両性イオン分子PIに関し、indandione部位の4, 5位を窒素置換した4N-PI, 5N-PIのX線結晶構造解析を行い、分子集合構造に対する窒素置換効果を調べた。その結果、5N-PIがPIと同じく反転対称な構造を示すのに対し、4N-PIについてのみ反転非対称な構造を見出した。このような構造の違いを解明するため、原子-原子ポテンシャル法に基づく格子エネルギー計算を行い、分子間に存在するC-H...Nの弱い水素結合が4N-PIの反転非対称構造を導いていることを突き止めた。この結果は弱い水素結合であっても分子の集合構造制御に有用なことを示すものであり、DA型分子について、顕著な静電相互作用に加えて集合構造制御の手掛かりを明らかにした点で、申請者の研究成果は十分に価値あるものと認められる。

さらに申請者は、シリコン自然酸化表面上に作製したPI, 4N-PI, 5N-PIの真空蒸着薄膜の自発分極をKelvin法により測定し、主に薄膜X線回折法から求めた膜構造との相関を調べた。その結果、4N-PIだけが自発分極を示して $0.16 \text{ mC m}^{-2}$ の誘電分極を与え、それが薄膜中で反転非対称構造をもつ結晶子の自発配向に基づくことを明らかにした。この自発分極は可吸収光の照射により消失することも見出し、光生成電荷がそれに関与していることも確認した。申請者が明らかにした、両性イオン分子の特異な集合構造に基づくこの固体電子物性は、基礎・応用の両面で今後の発展につながる意義をもつものと思われる。

以上、申請者が見出した、特徴の異なるDA型分子に関する集合構造と固体物性との相関についての新たな知見は、物性化学の今後の展開に寄与しよう。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、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。