

氏 名	つづみ 堤 きよ 清 ひこ 彦
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2638 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 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	Unoccupied Electronic States of Organic Solids Studied by Inverse Photoemission Spectroscopy (逆光電子分光法による有機固体の空準位電子構造の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 佐 藤 直 樹 教 授 磯 田 正 二 教 授 齋 藤 軍 治

論 文 内 容 の 要 旨

有機電子材料の応用にも深く関わる有機固体の電子物性がますます注目を集めている。多くの電子物性の発現には有機半導体のエネルギーギャップ上下の電子構造が重要な役割を担っているため、それらの電子構造を的確に捉え理解することは電子物性の研究にとって不可欠である。しかし、広く光電子分光法(PES)により研究されている占有状態に対して、空状態については逆光電子分光法(IPES)の有効性は認められながらも、実験的な困難のためにこれを用いた電子構造研究の例は極めて限られていた。

申請者はこのような状況の下で、所属研究室で立ち上げていた IPES 装置にさらに改良や測定工夫を加え、有機固体の空準位の電子構造を直接的に把握しうる手法として利用可能とした。そして、申請者はこの装置により、IPES の測定限界に挑んだ長鎖アルカン薄膜の空状態電子構造測定、フタロシアニン薄膜については空状態での軌道間相互作用を解明する研究などを行った。

長鎖アルカンは基本的な有機物であり、1次元高分子のモデル物質としても重要である。とくにその空状態の電子構造は、分子固体の空状態の特徴を把握する上で着目に値する。しかしその研究例は、唯一の IPES による報告以外、総て間接的な手法によっている。その IPES の報告も実験条件(電子線照射量)から、試料損傷の疑いが濃い。そこで申請者は、炭素数 36 のヘキサトリアコンタンについて、とくに電子線照射量を限界まで減らしつつ入念な測定を繰り返し、信頼しうる IPE スペクトルを得ることに成功した。このときの電子電流密度は既報の実験条件に比べて三桁低い値であった。得られた IPE スペクトルは既報の(損傷を受けた試料の)スペクトルとは異なり、他の電子分光法から間接的に導かれている空準位の情報と個別に共通する点が多い。それらの情報がいずれも原理的な弱点を含むことを考えると、今回得られたスペクトルが長鎖アルカンの空状態の電子構造を最も忠実に捉えたものと言えよう。

さらに申請者は、基礎・応用両面で広く研究されている金属フタロシアニン薄膜に注目し、先に有用性・適用性を確認した IPES をその空状態の電子構造観測に用いた。とくに、安定ラジカルであり半導体性・磁性などに特徴をもつリチウムフタロシアニン(LiPc)薄膜について、構造多形と電子構造との相関を調べた。入念に調製・構造評価した x 形(正方晶系)と α 形(単斜晶系)の LiPc 蒸着膜の IPE スペクトルは、最低エネルギー構造が x 形より α 形の方が低く、第二構造は明瞭な α 形に対し x 形では幅が広い。ガウス関数によりスペクトルを分解し、密度汎関数(DFT)法による計算結果に照らして、第一、第二構造をそれぞれ $2a_{1u}$ 軌道(SOMO)と $6e_g$ 軌道(NLUMO)に帰属した。二つの多形構造を参照し積層分子間の軌道の重なりを調べた結果、両軌道とも x 形だけに認められる分子間の有意な原子間接触を通じ強く相互作用していることが示唆された。そして、この相互作用に着目して電子相関を考慮すれば、上述のスペクトルの差異が明瞭に解釈できることを明らかにした。以上の結果は、分子間にはたらく空状態の軌道間相互作用を観測した初めての例と言えよう。

以上、本研究は、有機固体の空状態の電子構造を直接的に観測する IPES の可能性と有用性を明示し、実際の系で空準位の顕著な特徴を初めて捉えた。

論文審査の結果の要旨

半導体の電子物性は、エネルギーギャップの直上・直下の状態の電子構造に依存する。従って、それらの状態をできるだけ的確に捉えることの重要性は改めて言うまでもない。直下すなわち価電子状態の電子構造は紫外光電子分光法（UPS）、直上すなわち空状態の低エネルギー域の電子構造は逆光電子分光法（IPES）がそれぞれ有用な情報を与えることは、基本的に容認されている。しかし、有機物質の場合には、電子線損傷などの難点のため IPES が空状態の電子構造観測に適用された例はこれまで極めて限られていた。

このような困難を少しでも克服して有機物の空状態電子構造を IPES により直接的に観測しようと自作装置を立ち上げていた研究室に申請者は所属し、低エネルギー電子挙動の実測に基づき磁気シールドや帯電対策をさらに強化するなどの改良や、照射電子の区分的なエネルギー走査など測定上の工夫を行い、本研究で IPES を実際に有機固体に適用できるようにした。そして、長鎖アルカンや金属フタロシアニンの薄膜の空状態電子構造について研究した。

高分子も含む分子固体の電子構造を考える上で基本的に重要な長鎖アルカンについて、ヘキサトリアコンタンを選び IPE スペクトル測定を行った。放射線損傷を受けやすいこの物質には 1 報だけ IPES の報告があり、そのデータと比べて IPES の有機物への適用性を評価することを目指した。当初は既報データが信頼できるかに見えたが、申請者は注意深い検討の上、電子線照射量を測定限界まで抑えて入念な測定を進め、既報とは異なる忠実度の高いスペクトルを得た。このデータは他の電子分光法による間接的な空状態の電子構造の情報を本質的に補うもので、長鎖アルカンの空準位に関する理解の深化に寄与した。

有機半導体として応用例もある金属フタロシアニンについては、3d 金属に関する系統的な測定から空状態への 3d 軌道の寄与を実験的に示し、電導性や磁性に興味を引く安定ラジカルのリチウムフタロシアニン（LiPc）では薄膜の構造多形と空状態の電子構造との相関を明らかにした。ことに後者については、 α 形（正方晶系）と β 形（単斜晶系）の LiPc 薄膜を作り分け、IPE スペクトルを比べて、密度汎関数法による計算結果に基づき $2a_{1u}$ 軌道（SOMO）と $6e_g$ 軌道（NLUMO）に帰属しうる第一、第二構造の差異に着目した。そして、 α 形だけに認められる積層分子間の原子間接触を通じてはたらく軌道相互作用がその違いの原因であり、電子相関とくに電子間反発を十分考慮してこの相互作用を捉えればスペクトルが明瞭に解釈できることを示した。この結果は、空準位に関して分子間にはたらく軌道相互作用を直接的に捉えた初めての例と考えられ、その価値は高い。

以上のように、申請者は有機物質の空状態電子構造の観測にも IPES の可能性を広げ、典型的な例を挙げてその有効性を示すとともに、有機固体中の軌道相互作用についての本質的な問題にまで踏み込む研究を行った。それらの成果をまとめた本論文は、博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認められる。

また、本論文の内容とそれに関連した試問も行った結果、合格と認めた。