

学位論文題名

ジアミノピレン-ハロゲン置換ベンゾキノン系
電荷移動錯体の異常な導電挙動の起源に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、低分子量の分子集合体、あるいは単一分子を用いた分子エレクトロニクスの研究が盛んである。このようなデバイスの提案は分子結晶を用いた、電氣的、磁氣的物性と結晶構造、電子構造との関係についてのこれまでの多くの精力的な研究により蓄積されたデータに基づいており、本研究ではそのような分子結晶の中の電荷移動(CT)錯体という物質群に注目した。

CT 錯体は構成分子である電子供与分子(ドナー分子; D) から電子受容分子(アクセプタ分子; A) への電荷の移動によって安定化を受けた分子化合物で、電荷の移動の程度(γ) は D の電子の与え易さと A の電子の受け取り易さの兼ね合いで決まる。 γ は D の酸化電位と A の還元電位の差がある組み合わせの時、中性とイオン性の境界領域となり、中途半端な値($0 < \gamma < 1$)を取り易いことが経験的に知られている。また、平面 π 共役系分子を用いた CT 錯体には同一カラム内で D と A が交互に積み重なる交互積層型構造と、D と A がそれぞれ別々に積み重なる分離積層型構造とがある。CT 錯体に見られる興味深い物性である導電性は「分離積層+中途半端な γ をとる錯体」、中性-イオン性転移(N-I 転移)は「交互積層+中性とイオン性の境界領域にある中性錯体」を満たすときに起こり易い。

本研究では D としてジアミノピレン(DAP)を、A としてハロゲン置換ベンゾキノン(CHL、BRL および DBDCQ)を用いた。この組み合わせは上記の N-I 境界に位置している。DAP-CHL は有機半導体研究の初期から研究対象として取り上げられていた。この錯体の基底状態は中性であり、単結晶よりも粉末を加圧成型した試料の方が抵抗が低く、またその値も様々に変わり得るといふ奇妙な電気物性を示したが、中性錯体が導電性を示すという不思議な挙動が明らかにされないまま 30 年前の報告を最後に研究されなくなった。そこで再びこの錯体に注目し、単結晶を用いた様々な測定を行い、この導電性の起源を探った。

本論文は 5 章から構成されている。

第 2 章では DAP-CHL 錯体の単結晶を用いた構造、物性研究について述べた。両者共に 1 : 1 の組成の二種の多形(α -、 β -form)が存在し、それぞれの結晶構造を決定し、中性の基底状態であることを明らかにした。そのうちの β -form は異常な電気物性を示さないが、 α -form が結晶を粉碎したり、単結晶を加熱することで異常な低抵抗になることを示した。また、同じ結晶構造の α -form でありながら、比抵抗の温度依存性においてさらに四種のタイプに分けられることを示し、それらが示す導電性や見積もられたイオン種量などのかなりの違いから、結晶の均一性や構造、電子状態の変化に試料依存性があることを示した。

第 3 章では A 分子に BRL、DBDCQ を用いた錯体について述べた。DAP-BRL 錯体に二

種(γ -、 δ -form)、DAP-DBDCQ 錯体に五種(α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -form)の多形が存在し、それぞれの構造解析を行い、全て 1:1 の交互積層型の構造をもつことを明らかにした。また、IR、ESR スペクトルからどの多形も基本的に中性の基底状態であることを示した。DAP-DBDCQ 錯体の多形のうち四種はそれぞれ、DAP-CHL あるいは DAP-BRL 錯体と同形であることが分かった。全ての多形について、比抵抗の温度依存性を測定したところ、 γ -DAP-BRL、 γ -DAP-DBDCQ 錯体は初期状態において異常な低抵抗を示した。ESR スペクトルの測定から、異常な低抵抗を示す結晶(α -DAP-CHL、 γ -DAP-BRL、 γ -DAP-DBDCQ)について、結晶全体に対してごくわずかなイオン種による熱活性型のスピが生じ、これが導電に関係することが示唆された。一方、異常な低抵抗とはならない結晶でも加熱によりイオン性の欠陥が生じ、導電性が若干向上することが分かったが、この場合は磁化率が Curie-Weiss 型の変化を示し、イオン種は完全に局在している。このように、同形のもの同士で物性が類似していたが、それぞれの多形ごとに考えるのではなく、異常な低抵抗を示す多形とそうでない多形のグループに分けて考えられることが分かった。

第 4 章では DAP 系錯体の異常な低抵抗について、その導電機構についての可能なモデルを立て、結晶作製条件や測定条件を変えて、その検証を試みた結果について述べた。DAP と CHL の組み合わせが N - I 境界近傍に位置していることから、N - I 転移を示す CT 錯体の中性相で見られる、熱励起されたイオン性ドメイン壁の運動による伝導に注目して実験を行ったが、この機構を支持する結果は得られなかった。逆に、低抵抗の単結晶試料全体が均一であるとするモデルよりも局所的な低抵抗化と考える方が妥当であることが示唆され、これを裏付けるように、 α -DAP-CHL 錯体について極性溶媒蒸気にさらすことで低抵抗化することを見出した。種々の条件による測定から、この変化は結晶表面付近の不均質な変質によることが分かった。この変質がイオン化を伴っていると考えると、結晶全体に対する表面付近の割合はかなり小さいため、生じたイオン種が磁化率測定によってわずかにしか観測されないことも説明できた。さらに、電子顕微鏡による表面観察から、低抵抗状態試料の表面が結晶性でない、繊維状の物質で覆われていることが分かった。高抵抗結晶にはそのような表面の変質が見られないことから、この繊維状物質が低抵抗化の伝導を担っていることが示唆された。つまり、この低抵抗化は結晶全体ではなく、「大部分の高抵抗の α -DAP-CHL 結晶」と「表面のみの微量の導電性非晶質物質」の総体として解釈することが可能であった。

また、 γ -form の異常な低抵抗は、一部のカラム構造の秩序がかなり乱れているというこの結晶の特徴が α -form の表面に出来る繊維状物質が非晶質であることに対応しており、恐らくこの乱れた一次元カラムが導電性を担っていることが示唆された。

一方、 α -、 γ -form 以外の結晶に対しても同様に極性溶媒蒸気にさらして抵抗変化を調べてみたが、他の form では低抵抗化は観察されなかった。これは α -form が結晶成長の初期にのみ発生する準安定構造であることに関係していると考えられる。実際、 α -form 中での D(HOMO)と A(LUMO)の間の重なり積分は他の form に比べ一桁小さく、CT 相互作用以外の水素結合、Cl...Cl 接触といった因子が優勢に作用した構造で、そのため結晶表面分子は容易に再組織化を起こすことが可能であると考えられる。

第 5 章では総括および結論として本研究のまとめと、DAP 系錯体の低抵抗化の起源について述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 辺 保

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 中 村 貴 義

(大学院地球環境研究科 (電子科学研究所))

副 査 助 教 授 内 藤 俊 雄

学 位 論 文 題 名

ジアミノピレンーハロゲン置換ベンゾキノン系 電荷移動錯体の異常な導電挙動の起源に関する研究

π 共役系の電子供与体と電子受容体で構成される電荷移動錯体結晶のうち導電性を示すものは、構成分子間で電荷移動が起こり、開殻構造であるラジカル成分がかなりの割合で存在する場合に限られている。表題の 1,6-diaminopyrene (DAP)を電子供与体とし、*p*-chloranil (CHL)を電子受容体とする 1 : 1 の電荷移動錯体は例外として知られており、構成分子が中性状態にあるにも関わらず、高伝導性を示すことが 1960 年代に報告された。しかし、この特異な性質がどのような機構で生じているのか、という点については全く解明されないままであった。申請者は関連する一連の電荷移動錯体の単結晶を作成し、構造、電子状態、物性を詳細に調べ、異常な導電挙動の起源を探る研究を行った。

申請者はまず、DAP と CHL, *p*-bromanil (BRL), 2,5-dibromo-3,6-dichloro-*p*-benzoquinone (DBDCQ)の錯体結晶成長を行い、多種の多形の存在を明らかにした。全て組成は 1 : 1 で、DAP-CHL で 2 種 (α , β)、DAP-BRL で 2 種 (γ , δ)、DAP-DBDCQ で 5 種 (α , β , γ , δ , ϵ) の多形について X 線構造解析を行い、全て交互積層型の構造であることを明らかにしている。また、どの多形も構成分子が中性状態にあることを、分子の結合長のデータ、IR および ESR データから明らかにしている。このうち、異常な導電挙動を示すのは α -form であり、次いでこの form について詳細な物性測定を行っている。

α -form 単結晶の初期状態の比抵抗は約 $10^8 \Omega \text{ cm}$ と非常に高く、中性・交互積層型構造の電荷移動錯体として矛盾のない値である。この値は 1960 年代の報告

と異なっているが、当時の測定が粉末の加圧成型ペレットのものであり、同様に結晶を粉砕しペレットにすることで低抵抗化が起こることを確認している。申請者は新たに、この結晶を加熱すると突然 $10^0 \Omega \text{ cm}$ 程度まで抵抗が落下する現象を見いだしている。また、単結晶試料をアセトン、アセトニトリルのような極性有機溶媒蒸気雰囲気下に置くことでも低抵抗化が同様に起こることを見いだしている。両者ともに伝導度の変化は不可逆で、単結晶状態で低抵抗化した試料についてX線構造解析を行うと、初期状態と全く変わっていないことが明らかになり、中性・交互積層型の電荷移動錯体結晶が高い導電性を示す、という現象を単結晶で再現することに成功した。申請者はそこで、単結晶での抵抗変化の前後でIRを調べ、幅広い電子吸収が新たに現れるが、振動ピーク的位置の変化は認められず構成分子が中性のままであることを確認した。次いでESRを測定し、低抵抗化に伴い常磁性成分が若干増加することを見いだした。しかし、この割合は数%であり、結晶全体に対して僅かな寄与しかないので、低抵抗化が結晶全体で起こっているのではなく、一部が伝導経路を形成するように変化しているためと考え、特に結晶表面に注目して実験を行った。

単結晶試料は試料全体に対して表面の割合が小さいため、表面の割合が大きな試料として微結晶フィルムを作成し、X線回折、IRを調べ、初期状態に比べ試料全体の90%程度が構造、電子状態ともに低抵抗化に伴って大きく変化していることを明らかにした。また、単結晶試料表面の部分的な低抵抗化の観測や、表面を削ることで高抵抗に戻ることから、結晶の表面のみが低抵抗化に関わっていることを明らかにした。次いで走査電子顕微鏡で表面観察を行い、低抵抗化試料表面が初期状態とは明らかに異なり、細い繊維状物質に覆われていることを見いだした。 α -formは他のformと比べ電荷移動相互作用に不利な準安定構造となっており、加熱、極性溶媒蒸気、粉砕といった外部刺激によって簡単に表面構造が変わりうる。また、DAP-CHLは基底状態が中性とイオン性の境界領域にある錯体を与える組合せであることから、表面構造変化に伴い容易にイオン化した成分が生じ低抵抗化が起きると考えられる。伝導経路を形成している実体についてはまだ不明であるが、 α -DAP-CHLが特異的に示す異常な導電挙動の起源が結晶表面に存在する事がこの研究で明らかになった。

以上申請者は、永年の謎であったDAP-CHL錯体の異常な導電挙動の起源について、単結晶試料を用いた研究で明らかにしている。また、本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。