Osaka University Knowledge Archive

Title	シアニン色素-TCNQ系有機陰イオンラジカル塩結晶の作成とその電子物性に関する基礎的研究
Author(s)	高木, 精志
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32204
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【6】

氏名・(本籍)	高木精志（たかぎ せいし）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 4470 号
学位授与の日付	昭和54年2月1日
学位授与の要件	工学研究科 電気工学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**シアニン色素-TCNQ系有機陰イオンラジカル塩結晶の作成とその電子物性に関する基礎的研究**
論文審査委員	(主査) 教授 犬石 嘉雄 教授 西村正太郎 教授 木下 仁志 教授 山中千代衛 教授 藤井 克彦 教授 鈴木 胖 教授 横山 昌弘 教授 三川 礼

論文内容の要旨

本論文は，7，7′，8，8′ ーテトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体結晶の1種であるシアニン色素－ＴＣＮＱ系有機錯塩結晶の作成とその電子物性に関する研究成果をまとめたもので本文8章から構成されている。

第1章では，有機材料の電子物性の研究の経緯と工学的応用の現状を総括し，有機材料の電子物性の基礎的研究が不可欠であることを述べ，本論文の目的と意義を明らかにしている。

第2章では，各種のシアニン色素－ＴＣＮＱ系単純塩及び複雑塩の合成法とその単結晶の作成法を述べている。10数種の良好な単結晶の作成に成功し，その作成条件等を明らかにしている。

第3章では，第2章で得た単純塩，複雑塩単結晶のうち代表的な数種について関西学院大学理学部中津研究室において行われたX線結晶構造解析の結果を簡単にまとめ，単純塩と複雑塩の結晶構造の本質的な相違や特徴を指摘している。

第4章では，単結晶の電気伝導度の温度依存性や異方性の測定結果を述べ，単純塩結晶と複雑塩結晶とでは一般に電気伝導度の大きさが大きく異なること，複雑塩単結晶のいくつかでは電気伝導度に顕著な異方性が観測され結晶構造とも矛盾しないことを明らかにしている。

第5章では，微結晶の光学的吸収スペクトルの測定結果を述べ，単純塩と複雑塩では一般に吸収スペクトルに顕著な相違のあることを明らかにしている。さらに，ＴＣＮＱ錯体においてはじめてＪ－バンドと思われる強い光学的吸収帯を観測している。

第6章では，数種の複雑塩微結晶の静帯磁率の温度依存性の測定結果を述べ，複雑塩の磁気的性質が多彩であることを明らかにしている。

第７章では，単純塩・複雑塩単結晶の電子スピン共鳴（ＥＳＲ）の実験を行ない，単純塩と複雑塩のＥＳＲスペクトルの本質的な相違と複雑塩の特異な磁気的性質を明らかにしている。単純塩の多くは基底－重項－励起三重項を形成していると思われるＥＳＲスペクトルを示すのに対して，ほとんどの複雑塩は単一の鋭いＥＳＲ吸収を示す。前者に対しては，結晶構造，電気伝導度，光学的吸収スペクトル等との関係を明らかにしている。また，複雑塩の単一の鋭いＥＳＲ吸収幅が温度や外部磁場方向に対して顕著に依存することを初めて見い出し，これはこれらの錯塩の抵次元磁性を反映したものであることを指摘している。

第８章は結論であり，得られた研究成果をまとめて記述している。

論文の審査結果の要旨

有機物質中の電子過程の研究は電子写真，有機半導体，有機金属，有機絶縁材料などの電気・電子工学的応用はもとより，生物組織の電子物性の理解の上でも最も重要な基礎となる。本論文はこのような見地からシアニン色素－ＴＣＮＱの単結晶を作成しその電気的，磁気的物性を測定し，これに物性論的考察を加えたものである。まず種々のシアニン色素を陽イオンとしＴＣＮＱを陰イオンとするラジカル塩単結晶を作成しそのＸ線構造解析を行った結果，シアニン色素１分子に対しＴＣＮＱ１分子を含む単純塩とＴＣＮＱ２分子を含む複雑塩ではその構造が異なることを明らかにしている。次いでその電気伝導度を測定した結果，いずれも熱活性型で$10\sim10^{-5}(\Omega\mathrm{cm})^{-1}$程度の伝導度を示すが，単純塩の方が伝導度が小さく，また複雑塩では二次元的な異方性が認められる。次にこれら錯塩の帯磁率を測定した結果，複雑塩のあるものではキュリーワイス型の特性を示し他では温度に比較的無関係な特性を示すことを見出している。

最後に，シアニン色素－ＴＣＮＱ単結晶の電子スピン共鳴（ＥＳＲ）測定を行い，単純塩では熱的に励起された三重項の特性を示すことを見出し，これをＴＣＮＱダイマーに起因するとしている。さらに複雑塩ではＥＳＲ信号の半値巾が大きい異方性を示すことを初めて見出し，これから複雑塩のスピン系は準２次元的であると推論しそれが電気伝導度の異方性やＸ線構造解析の結果と矛盾しないことを示している。

このように本論文はシアニン色素ＴＣＮＱ系塩の電子物性の基礎の解明に貢献する多くの新知見を含んでおり，有機電気・電子材料物性工学の分野で寄与する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。