

Title	光散乱分光法によるTCNQ錯体の研究
Author(s)	吉川, 正信
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35162">https://hdl.handle.net/11094/35162</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	よし 吉	かわ 川	まさ 正	のぶ 信
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7270	号	
学位授与の日付	昭和61年3月25日			
学位教授の要件	工学研究科 応用物理学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	光散乱分光法によるTCNQ錯体の研究 (主査)			
論文審査委員	教授 三石 明善 教授 南 茂夫 教授 田中 敏夫 教授 興地 斐男			

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光散乱分光法を用いてTCNQ錯体を構成している結合力とTCNQ錯体の相転移に伴うフォノンの振舞及び銀上のTCNQ薄膜で観測された表面増強ラマン散乱(SERS)の機構を調べたものであり、次の8章より成っている。

第1章では、序論としてTCNQ錯体の特徴及びこれまでの研究の現状を述べ、これらの物質の実験方法として光散乱分光法について概説している。

第2章では、TCNQ錯体の物理的性質について述べている。

第3章では、TCNQ錯体の結晶作成法をまとめている。

第4章では、アルカリ金属-TCNQ錯体及び $\text{NH}_4$ -TCNQ-I錯体の低波数領域のラマンスペクトルを測定し、そのスペクトルを格子力学的モデルを用いて解析した結果について述べている。これらの錯体では、アルカリ金属あるいは $\text{NH}_4$ 分子とTCNQ分子間が、イオン結合と同程度の結合力で強く結び付けられている事が明らかとなっている。

第5章では、中性錯体とイオン性錯体の $\nu_4$ モードの振動数の圧力変化を測定し、圧力に対する振動数の増加割合を基にして、30 kbar 以下の静水圧下では、イオン性錯体を構成している結合力の中で、静電氣的結合力が大きく変化することを指摘している。

第6章では、 $\text{NH}_4$ -TCNQ-Iと-II錯体のモノマー・ダイマー転移に伴うラマンバンド及び赤外吸収バンドの強度変化を測定した結果について述べている。得られた結果を基にして $\text{NH}_4$ -TCNQ-I及び-II錯体の相転移に伴うラマン強度の変化が、ラマン分極率の変化あるいは選択則の変化によるものであると考えている。また、 $\text{NH}_4$ 分子の赤外吸収バンドの強度変化から、 $\text{NH}_4$ -TCNQ-I及

び-Ⅱ錯体で生じる相転移が、TCNQ鎖の歪みだけでなく、NH<sub>4</sub>分子鎖の歪を伴っている事が明らかにされている。

第7章では、SERS現象に関する様々な実験結果を基にして、銀上のTCNQ薄膜で観測された約100倍というラマン強度の増大率が、表面プラズモンポラリトン励起に伴う物理的機構によるものである事と、銀表面から約20Å程度の領域にはTCNQ分子の酸化物が形成されている事を示唆している。

第8章では、本論文の総括と結論を述べている。

### 論文の審査結果の要旨

近年、特定軸方向に高い電気伝導率を持つ一次元電気伝導物質の結晶合成や物性測定に関する研究が盛んに行われている。本論文は、電気伝導度が比較的低い半導体的な振舞を示すTCNQの錯体の中で構造が比較的単純であるアルカリ金属-TCNQ錯体及びNH<sub>4</sub>-TCNQ錯体について光散乱分光法を用いて格子振動の研究を行った結果をまとめたもので、主な成果は次のようなものである。

- (1) NH<sub>4</sub>-TCNQ-I錯体のTCNQ鎖内のTCNQ分子の積層の型が、Na-TCNQやK-TCNQ錯体と同じR-R型であることを示している。
- (2) 擬単位胞近似による格子振動モデルによる解析から、アルカリ金属あるいはNH<sub>4</sub>分子とTCNQ分子間を結び付けている結合力は、通常の分子性結晶に報告されている値より大きく、イオン結合に類似した結合力であることを示している。
- (3) ラマン活性なν<sub>4</sub>モードの振動数がイオン性錯体の中でTCNQ分子の積層の型によって僅かに異なることを実証し、これらが未知のTCNQ錯体の中のこの分子の積層の型の判定に用いられることを示している。
- (4) NH<sub>4</sub>-TCNQ-Iと-Ⅱ錯体のモノマー・ダイマー転移に伴うラマンバンド及び赤外吸収バンドの強度変化を観測し、その解析を行っている。
- (5) 銀蒸着膜上のTCNQ薄膜について初めて約100倍のラマン強度の増大を見いだしている。これは表面プラズモンポラリトン励起に伴う物理的機構によるSERS現象であるが、表面から約20Å程度の領域にTCNQ分子の酸化物が形成されていて、これが比較的低い増大率を与える原因であることを示唆している。

以上のように本論文は、一次元電気伝導体のアルカリ金属-及びNH<sub>4</sub>-TCNQ錯体について重要な知見を与えるもので、物性工学の分野に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。