


論文内容要旨 (和文)

氏 名 Bold Gombojav 

論文題目 シクロデキストリン中のビチオフェン及びターチオフェンの単分子とそれらの単結晶の電子状態

チオフェン・オリゴマーは電気伝導性有機物質として近年注目されている物質である。が、それらの基礎物性研究はまだ十分になされていない。チオフェン(B T)及びターチオフェン(T T)の単結晶は 3.4×10^4 Pa のアルゴンガス中で、気相成長法で作成された。これらの孤立分子状態は筒状有機分子シクロデキストリン(CyD)中に挿入することによって作られた。それらの単結晶と CyD 中の単一分子の吸収及び発光スペクトルを、ヘリウムガス循環型冷凍機(クライオスタット)を用いて、15 K, 77 K 及び室温 (R T)で測定した。B Tは融点(305 K)が低く、昇華性があるため、薄い単結晶の吸収と発光スペクトルを測定するのは殊のほか難しい。そこで、石英板とインジウム・リングからなるサンプル・ホルダを新たに工夫した。単結晶及び孤立分子の吸収スペクトルは、各々クラマース・クローニツヒの式及びクベルカ・ムンクの式を用いて反射スペクトルより求めた。発光測定の励起光はB T単結晶には 320 nm (3.87 eV)光が、B T単分子及びそのテトラヒドロフラン(THF)溶液には 300nm (4.13 eV)光が用いられた。

単結晶の吸収強度は低温になるほど強くなる。一番低エネルギーの吸収帯はBTでは 3.46 eV に、TTでは 2.89 eV に現れる。孤立分子の吸収スペクトルでは 3.0-6.6 eV のエネルギー領域に3つの吸収帯が現れる。CyD中の孤立分子の吸収スペクトル強度は、異常な性質を示す。つまり、温度が上がるにつれて吸収強度が増す。最も低エネルギー領域の吸収ピークは、BTでは 4.14eV で、TTでは 3.6eV である。

吸収帯のエネルギーはチオフェン環が増えると低エネルギーへとシフトする。一重項励起準位及びポテンシャルの、チオフェン環の間の回転角依存性が半経験法(WinMOPAC 3.5)で計算され、実験結果と比較された。シス・B Tの吸収強度のほうが、トランス・B Tの吸収強度よりも強い。そして、B Tは高温でシス型となり、低温でトランス型となる。これが、高温になる

と吸収強度が増す理由である。

BTの発光スペクトルも吸収スペクトルも、低温において微細構造を示す。微細構造ピーク間のエネルギー差は、単結晶では0.07-0.10 eVで、孤立分子では0.17-0.18 eVである。これらの微細構造はCHのout-of-planeモードとチオフェン環のブリージング・モード分子振動によるものである。CHのout-of-planeモードはBT及びTTの単結晶のみで観測される。

更に、 β -及び γ -CyD中のBT単分子の発光スペクトルは互いによく似ている。それらのピーク・エネルギーは単結晶のピーク・エネルギーよりも低エネルギーへシフトしている。これは、BT 2分子が β -及び γ -CyD中に平行につきface-to-faceで配列してexcimerが形成されているためである。BTの濃度を変えたTHF溶液の発光スペクトル測定により、これらがエキシマーによる発光であると同定された。

β -CyD中のTT発光ピーク・エネルギーは単結晶のそれに比して高エネルギー側へシフトする。これは量子サイズ効果によるものである。一方、 γ -CyD中のTTの発光ピークは単分子のそれよりも、更には単結晶のそれよりも低エネルギー側へシフトする。このようなレッド・シフト(低エネルギーへのシフト)は γ -CyD中の2個のTT間のエキシマー形成によるものである。

論文內容要旨 (英文)

氏 名 Bold Gombojav



論 文 題 目 The Electronic States of Single Molecules of Bithiophene and Terthiophene in a Cyclodextrin and Their Single Crystals

Olygothiophenes are very interesting materials of electroconductive organic materials. Bithiophene (BT) and Terthiophene (TT) single crystals were prepared by vapor growth method under pressure of argon gas with 3.4×10^4 Pa. Isolated single molecules were prepared by inserting them into the vessels of β - and γ -cyclodextrins (CyD). The absorption and fluorescence spectra of single crystals and isolated molecules in CyDs were measured at 15K, 77K and room temperature (RT) in the closed-cycle helium cryostat. It was very difficult to obtain optical absorption and fluorescence spectra of thin BT single crystal, because of its low melting temperature (305 K) and of the sublimation character. We devised a new sample holder, which composed of quartz plates and indium ring. Absorption spectrum of single crystal and isolated molecules were derived from the reflection spectra by the use of Kramer-Kronig and Kubelka-Munk formula. The excitation wavelength for fluorescence measurements was 320 nm (3.87eV) for single crystals and isolated molecules and 300nm (4.13eV) for BT solution in tetrahydrofuran (THF).

Absorption spectra of single crystals show stronger intensities at low temperatures than those at high temperatures. The lowest energy absorption band appeared at 3.46eV for BT single crystal and at 2.89eV for TT single crystal. Absorption spectra of isolated BT and TT show three bands in the energy region of 3.0-6.6 eV. Absorption spectra of isolated molecules in CyD show unusual characters. The absorption intensity increases by raising temperatures. The lowest energy absorption peaks are 4.14eV and 3.6eV for BT and TT, respectively.

The lowest energy absorption band shifts to lower energy by increasing the thiophene rings. Singlet excited states and the rotational angle dependence of the potential energy were calculated by semi-empirical method (WinMOPAC 3.5) and the results are considered with the experimental results.. The absorption intensity of the cis-BT is stronger than that of trans-BT. BT takes cis-form at high temperatures and takes trans-form at low temperatures. This is the reason why BT shows stronger absorption intensities at high temperatures.

Both of the fluorescence spectra of single crystals and isolated molecules of BT and TT show fine structures at low temperatures. The energy difference between the adjacent fine peaks is approximately 0.07-0.10eV for single crystal and 0.17-0.18eV for isolated molecules. These fine structures attributed to the molecular vibrations of CH out-of-plane mode and the breathing mode. CH out-of-plane bending vibration modes are seen only in the fluorescence spectra of BT and TT single crystals.

Furthermore, fluorescence spectra of isolated molecules of BT in β - and γ -CyD are quite similar to each other. Peak energies shift to lower energies comparing to the peak energy of the single crystal. This comes as follows; twin BT are arranged in parallel, that is, face-to-face and the excimer is formed in β - and γ -CyD. Fluorescence spectra of BT solution in THF with several concentrations have been also observed to identify the excimer formation.


Fluorescence peak energy of TT in β -CyD shifts to higher energies than that of a single crystal. This is the quantum size effect. On the contrary, the fluorescence maximum of TT in γ -CyD shifts to lower energy than that of the single crystal and also than that in β -CyD. The red-shifted fluorescence comes from the excimer between twin TT in γ -CyD.


学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨


平成 17 年 2 月 14 日

理工学研究科長 殿

論文博士論文審査委員会

主査 吉成 武久 

副査 小山 清人 

副査 伊藤 廣記 

学位論文審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

氏 名 Bold Gombojav

2. 論文題目 (英文の場合は, その和訳を併記すること。)

The Electronic States of Single Molecules of Bithiophene and Terthiophene in a Cyclodextrin and Their Single Crystals

(シクロデキストリン中のピチオフエンとターチオフエンの単一分子およびそれらの単結晶の電子状態)

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 17 年 2 月 2 日

場 所 理学部 22 番教室

4. 審査年月日

論文審査 平成 17 年 1 月 17 日 ~ 平成 17 年 2 月 2 日

学力確認 平成 17 年 1 月 24 日 ~ 平成 17 年 2 月 2 日

5. 学位論文の審査及び学力確認の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格

(2) 学 力 確 認 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1, 200字程度)

別紙のとおり

7. 学力確認の結果の要旨

別紙のとおり

氏名	Bold Gombojav
学位論文の審査結果の要旨	
<p>チオフェン・オリゴマーは電気伝導性有機物質として近年非常に注目され、フォトダイオード、FET、フィルム・トランジスター及びコンデンサー用薄膜等の実用化が進んでいる物質である。応用が先行しているにもかかわらず、それらの基礎物性研究はまだ十分になされていない。本研究はピチオフェン(BT)及びターチオフェン(TT)の基礎物性を光学的手法及び理論計算によって研究するものである。またそれらの結果から、応用の可能性と限界についても考察する。</p> <p>第1章では、上記の研究目的について説明されている。</p> <p>第2章では、チオフェン・オリゴマーについて、これまで報告されている実験結果と理論について詳しくレビューされている。</p> <p>第3章では、BT及びTT単結晶の気相成長法による育成と、筒状有機分子シクロデキストリン(CyD)を用いて、それらの孤立分子状態及び2分子状態をつくるための試料作成法について詳述している。また単結晶及び粉末試料の反射スペクトル測定法及び発光スペクトル測定法について記述されている。</p> <p>第4章では、単結晶及び粉末試料の反射スペクトルから吸収スペクトルを得るKramers-Kronig解析法及びKubelka-Munk解析法について解説されている。また発光スペクトルの測定系に依存した感度の補正法、及び本研究で使用された分子軌道計算プログラムWinMOPACの計算方法について述べられている。</p> <p>第5章では、BT及びTT単分子で得られた吸収スペクトルと、それから導出された電子遷移のエネルギー準位について記述している。WinMOPACプログラムを用いて、配置間相互作用を取り込んだ半経験的AM1及びPM5法更にはMOS-F法で計算し、その計算結果を実験から得られた分子順位と比較検討している。</p> <p>また、単分子の吸収スペクトルの温度変化を測定したところ、温度上昇に伴って光吸収強度が増加するという非常に奇異な現象を見出した。このような温度依存性は他の物質でもこれまでに報告が無く、非常に興味深い結果である。これに着目した長坂慎一郎博士(山形大学理学部)が新しい理論を提案した。その理論によると、各々のチオフェン環はダイポール・モーメントをもち、それらがシス状態では同一方向に向いてダイポール許容遷移となり、トランス状態では交互に逆方向に向いて相殺し合うためにダイポール禁制遷移となる。そのため、シス状態とトランス状態では吸収強度に差ができる。更に本研究でWinMOPACを用いて計算し、低温においてはトランス状態が安定であり、高温になるとシス状態に転化することを明らかにした。これらの結果と理論的な考察から、BT及びTTが低温ではトランス状態をとるためダイポール禁制</p>	

となって光吸収強度が小さくなり、高温ではシス状態をとるためダイポール許容遷移となって光吸収強度が増加することを明らかにした。以上の結果から、電気伝導性有機物質としてチオフェン・オリゴマーを用いる場合には、低温での使用を避けて高温での使用が望ましいことが明らかになった。また単結晶及び単分子の吸収スペクトルの比較から、量子サイズ効果が現れることを明らかにした。

第6章では、CyD中のBT及びTTの単分子及び2分子状態の発光スペクトル測定結果が記述されている。BTは β -及び γ -CyD中のどちらも2分子状態になっており、TTは β -CyD中では1分子状態であり、 γ -CyD中では2分子状態であることを明らかにした。また2分子状態において光励起してもエキシマーを形成せず、観測された発光が基底状態と励起状態の複合体 (ground-excited state complex) からの発光であることを明らかにした。

第7章で、以上の結果がまとめられている。

これらの研究成果は、学術的に大きな価値があり、本論文を博士(理学)論文として合格と判定した。

学力確認の結果の要旨

研究内容に関する文献を検索してその内容を理解し、そこから問題点を明らかにしてそれらを実験によって明らかにするための実験手法や能力が十分である。また、試料作成の創意工夫や昇華性単結晶の低温測定のための試料セル装置を工夫して測定するなど、研究を進めるための力量も十分に備えている。得られた実験結果をWinMOPACなどのプログラムを用いて計算して解析を進め、そこから重要な結果を導出することができた。

高温になると光吸収強度が増加するという非常に特異な現象を見出し、新しい理論提案を刺激した。また補足するシス状態とトランス状態間の変換の温度依存性をWinMOPACプログラムで計算し、提案された長坂理論を補強する結果を得ることができた。本審査委員会はこれらの成果を考慮して、本研究の論文を学術的に優れているものと認め、博士学位(理学)を授与するに値するものと判定した。