

## 主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第 号	氏 名	安藤 直人
主論文題目： Formation of Large Cluster Anions of Aromatic Hydrocarbons and Size Effect on Their Structures and Electronic States (芳香族巨大分子クラスターの生成とその構造と電子状態のサイズ効果)			
(内容の要旨) 芳香族分子をはじめとする有機分子の電子物性は、有機EL、有機電界トランジスタ、有機太陽電池といった有機エレクトロニクス分野で近年注目され、有機分子結晶の光学的・電気的特性を微視的に理解することは極めて重要な課題の一つである。とりわけ、有機分子結晶中での集合構造や電子状態の分子レベルにおける詳細な理解は、有機デバイス設計の基礎となるばかりでなく、少数多体系の理論化学の進展を促す視点を与えると期待される。集合体の分子の数を明確に規定できる「クラスター」は、電子状態をサイズ毎に追跡することが可能であるため、このような問題を解決する強力な方法になりうるものと期待されていた。しかしながら、これまでのクラスターの研究は、2分子から10分子程度の限られた集合数についての知見にとどまり、有機分子固体における電子状態や幾何構造の解明に迫るには、クラスターの構成分子数を格段に増加させることが急務の課題であった。そこで本論文では、分子と凝縮相の懸け橋となる「大きな」サイズの分子クラスターを生成する方法論を確立させ、それらの集合構造と電子状態を負イオン光電子分光法を用いて解明した。 第1章では、本研究の背景と各章の内容を概説し、第2章では、巨大クラスター生成法を含む実験方法及び量子化学計算の方法を詳述した。これらの背景と新しい方法論を踏まえて、芳香族分子の巨大クラスターに関する成果を第3章から第6章にまとめた。このうち第3章から第5章では、ナフタレン、アントラセン、テトラセンといったオリゴアセン分子の巨大クラスター負イオンの生成と、その光電子測定による電子状態と集合構造の相関について論じた。光電子測定から、大きなサイズにおいて2種の構造異性体（異性体I, II-1/II-2）の共存を明らかにした。このうち、異性体Iでは単量体負イオンコアを中心に周囲の分子が配向して集合構造を形成している。一方、異性体II-1及びII-2では、ヘリングボーン構造の結晶構造を維持したまま余剰電子が多量体負イオンコアを形成し、孤立系でのポーラロンとして位置づけられると結論した。 第3章では、アントラセンのアルキル誘導体の光電子測定を行った結果、ヘリングボーン層の $\pi$ - $\pi$ 相互作用を阻害しにくい2位にメチル基を導入したものを除いて、アルキル基による立体障害のため異性体II-1及びII-2は出現しないことが明らかとなった。 第4章では、アズレンなどのナフタレン関連分子の光電子測定の結果、異性体II-1やII-2が出現しないことから、高い異方性や分子骨格の対称性が深く関与していることがわかった。 第5章では、テトラセンの質量スペクトル及び光電子測定の結果から、異性体IIの構造を推察した。 第6章では、ピレンクラスター負イオンの光電子スペクトル測定から、3-100量体では単量体負イオンコアを形成しているのに対して、2量体負イオンでは余剰電子が2分子に非局在化しているものと結論した。 第7章では、各章の結論を述べ、本研究の成果をまとめた。 以上			