

氏名 岩崎賢太郎

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第43号

学位授与の日付 平成5年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 BTDA-TCNQを電子受容体とする分子性錯体の
構造と物性

論文審査委員 主査教授 花嶋一郎
教授 薬師久彌
助教授 磯山悟朗
助教授 山下敬郎
助教授 日野照純（千葉大学）

論文内容の要旨

本研究は、BTDA-TCNQ（ビスチアジアゾロテトラシアノキノジメタン）という、新しく合成された電子受容体を用いた分子性錯体の、結晶構造と反射スペクトルを中心とする物性についての研究である。BTDA-TCNQは、代表的な電子受容体であるTCNQ（テトラシアノキノジメタン）のベンゼン環に、複素5員環（チアジアゾール環）が2つ縮環した化合物である。複素環の導入により、 π 電子の非局在化による分子内クーロン反発の減少と複素原子間の相互作用による、分子間相互作用の次元性の向上が期待されている分子である。このBTDA-TCNQの相手となる金属イオンや電子供与体との組み合わせを考えながら、導電性の有機結晶を探索し、7種の電荷移動錯体について構造解析を行い、偏光反射スペクトルなどの物性測定を行った。このうち、TSeN（テトラセレノナフタセン）との錯体に、少なくとも1.5Kまで金属的な挙動をする高導電性の結晶を見いだした。一方、BTDA-TCNQの分子錯体における、分子面に垂直方向の π 電子間の相互作用と、複素原子を介した分子面に平行な方向の相互作用の強さを理解するうえで、偏光反射スペクトルは重要な情報を与える。この目的に沿って、低温測定が可能な顕微偏光反射スペクトル測定装置を製作した。

第1章では、製作した温度可変顕微偏光反射分光装置について具体的な記述が行われている。この装置は、反射鏡のみを用いて構成される顕微鏡に、3種の光源、2枚の回折格子、2枚の偏光子、および3種の光検出器を用いて、 2300cm^{-1} - 35000cm^{-1} の広波数領域をシングルビーム方式で全自動測定する分光測光装置である。十分なSN比をもつスペクトルを得るのに必要な最小試料サイズは、室温測定の場合 $50\times 50\mu\text{m}^2$ 、低温測定の場合 $120\times 120\mu\text{m}^2$ 程度である。測定反射率の絶対値に対する信頼性は、良質な単結晶を用いると $\Delta R/R$ の値で5%以下の確度で決定できる。また、試料冷却の際の最低到達温度は9Kである。光学系の改良とクライオスタットの設計を行って、以上のような性能を持つ装置を完成させた。

第3章では、本研究で取り上げた電荷移動錯体中、最も注目すべき、TSeNとの錯体について述べている。作成した錯体に、少なくとも3種類の結晶多形が存在することを発見し、そのうち2つの多形の構造を決定し、他の1つの多形は写真法により格子定数を決定した。

タイプ2と名づけた結晶の電気伝導度は室温で約 1000Scm^{-1} と高い値をもち、しかも、1.5Kまで金属的な振舞いをする。結晶構造からは、TSeNとBTDA-TCNQが別々の積層カラムを形成しており、分子間の原子間距離から判断すると、カラム内だけでなくカラム間にも分子間相互作用が存在していると考えられる。しかし、偏光反射スペクトルの測定からは、バンド構造は極めて強い1次元性を有していることがわかった。この種の金属的な挙動を示す一次元的な電荷移動錯体で、しばしば観測されるバイエルス転移（金属-絶縁体転移）をおこさないことは、非常に際立った特徴である。現時点では、カラム間の弱い相互作用が金属状態を低温でも安定に存続させる要因であると解釈しているが、これを立証するためには、さらに低波数領域の分光学的研究が必要である。

タイプ2の結晶が単位格子中にTSeNとBTDA-TCNQを1分子ずつ含み、それぞれが分離積層カラムを形成するのに対し、タイプ1と名づけた結晶は、単位格子中にTSeNとBTDA-TCNQと溶媒であるクロロベンゼンを1分子ずつ含み、電子供与体と電子受容体が交互に積層

する分子カラムを形成している。このため、タイプ1のカラムの積層方向にはタイプ2と異なって、バンドギャップが存在し、タイプ1の電気伝導度は低い。しかし、カラム間の相互作用を反映するカラムの充填様式は、タイプ2と良く似ていることがわかった。これは、TSeNとBTDA-TCNQに含まれている、複素原子同士の、すなわち、SeとSやNの局所的な相互作用が、結晶中の分子配列を決める上で重要な役割を果たしていることを示唆している。

第4章では、TSeN以外の電子供与体との分子性錯体について、その結晶構造に主眼をおいて述べている。取り上げた電子供与体は、TTF（テトラチアフルバレン）とその誘導体、そして、ヘテロ原子を持たない低い対称性分子であるアズレンとその誘導体である。導電性の観点から興味のもたれる錯体の単結晶を得ることはできなかったが、導電性と大きく関係する分子充填様式の観点から興味ある単結晶を得ることができた。これらの結晶構造より、BTDA-TCNQの持つ、錯体の分子充填様式に対する大きな働きを見出すことができた。

TTFがBTDA-TCNQと、ヘテロ原子間の分子接触を備えた上で包接されてしまうことは、BTDA-TCNQを合成した山下らによって報告されていたが、TTFにベンゼン環やチオメチル基を導入した誘導体では、BTDA-TCNQによる電子供与体分子の包接は観察されず、電子供与体の大きさが、BTDA-TCNQの包接能に対する鍵をにぎることがあらためて示された。包接されてしまうと交互積層型の分子充填になってしまう。つまり、導電性を示す分離積層型の分子充填のためには、BTDA-TCNQに包接されないような比較的大きな電子供与体を用いることが必要条件である。さらに、BTDA-TCNQに包接を受けていない結晶構造でも、ヘテロ原子間に比較的近い距離が存在した。これより、BTDA-TCNQが備えていると考えられる、ヘテロ原子同士を近づけようとする働きが、分子の充填様式を左右する要因になっていることが予想された。事実、複素原子をもたないアズレンとの錯体においては、4本のBTDA-TCNQのリボンに囲まれた筒状の空間にアズレンが配列している。これは、BTDA-TCNQの持つ複素原子同士を近づけようとする働きが、自らの分子同士で機能したものであると理解している。なお、この結晶は、対称中心を持たない $P1$ という空間群を有する。これは2次の非線形光学効果とも関係し、BTDA-TCNQが導電性とは別の分野で発展する可能性を示唆している。

以上、この研究の主要な成果をまとめると3点に集約することができる。第1点は、温度可変偏光顕微反射分光装置を完成し、初期の目的に適った性能を発揮することを確認した。そして、この装置を用いて測定した偏光反射スペクトルから、結晶構造から期待される、分子カラム間の硫黄原子と窒素原子との間に電荷移動相互作用が非常に弱いことを明らかにした。第2に、導電性の観点からは、低温までバイエルス転移を起こさないという、極めて興味深い性質をもつ、(TSeN)(BTDA-TCNQ)を発見することができた。第3に、対称中心を持たない結晶構造を有する、(azulene)(BTDA-TCNQ)を得ることができた。

また、以上の結果より、BTDA-TCNQ分子に、その錯体の結晶中において分子充填様式を決定する働きがあることを推論し、高い電気伝導性を有するために必要不可欠な、分離積層型カラム構造をとるための、相手となる電子供与体分子への構造上の要請条件をまとめてある。

論文の審査結果の要旨

岩崎君の論文は BTDA-TCNQ という新しく合成された分子の電荷移動錯体の結晶構造と電子構造の特徴を解明した研究である。まず、偏光反射スペクトルを低温で測定するための装置の立ち上げを行って、BTDA-TCNQ の錯体に特徴的なヘテロ原子間の分子間相互作用に電荷移動相互作用の寄与が少ないことを明らかにした。次に、テトラセレノナフタセン (TSeN) 分子との電荷移動錯体結晶に 3 種類の結晶多形がある事を見出し、そのうち 2 つの結晶構造を決定した。タイプ 2 と名付けた 1 : 1 の電荷移動錯体では BTDA-TCNQ と TSeN が別々の分子カラムを形成する分離積層型の構造をとっており、1.5K まで金属的な電気抵抗を持つ事を明らかにした。このように極低温で金属的性質を示す物質は BTDA-TCNQ 錯体では最初の例である。同時に 2 成分系の分子錯体としては 20 年におよぶ分子性金属の研究の歴史の中で 2 番目の物質である。この物質でもヘテロ原子間の相互作用はあるものの、電荷移動相互作用の寄与は非常に小さい。更に、合計 7 種の BTDA-TCNQ 錯体の構造解析の結果をもとにして、導電性錯体を形成するための必要条件である分離積層型の構造をとるのに必要な電子供与体分子の形状に関する条件をまとめた。従来分子の酸化還元ポテンシャルが分子性金属を設計するための条件となっていたが、これに分子の形状をも考慮したところがこの研究の新しい点である。

以上のように BTDA-TCNQ を用いた電荷移動錯体結晶において、分子性金属の発見と設計条件の提案という成果をあげており、博士論文として学位の授与に値すると判断した。