

氏名 董 健

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第185号

学位授与の日付 平成8年3月21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 Spectroscopic Study on Nonplanar Molecular Donor
BDNT and Its Monocation and Dication Salts

論文審査委員 主査 助教授 木下豊彦

教授 薬師久彌

教授 小杉信博

助教授 鹿野田一司

教授 斎藤軍治（京都大学）

Introduction

Organic conductive charge-transfer salts have in general low dimensional features (particularly one-dimensional) due to their unique π -electron delocalization property. In order to obtain efficient intermolecular interactions in a charge-transfer salt, the structural and redox properties of the constituent molecules are clearly of crucial importance. The molecular donor BDNT with extended π conjugation shows one-step two electron oxidation in cyclic voltammetry, indicating that dication state is also energetically favored at least in solution. This unusual redox property suggests a possibility of a negative- U configuration based on the BDNT donor (later proved *not* true). Related compounds are studied systematically in the hope that some novel solid state properties may show up.

A Novel Molecular Donor BDNT

BDNT showed a reversible one-step two electron oxidation wave in PhCN at 0.83V versus SCE. The electronic absorption spectra of BDNT in solution and in solid state are measured and compared. The polarized single crystal reflection spectra provide more information about intramolecular excitations, and a reasonable assignment of the observed optical transitions is performed taking into account the calculated molecular orbital data. The optical spectra measured for various polarizations of the incident light along different orientations relative to the principal crystal axes have been interpreted successfully in terms of the directional dispersion theory.

Physical Properties of Monocation BDNT salts

A variety of BDNT radical cation salts were prepared by the electrochemical oxidation method. Solution and solid spectra were measured and compared. BDNT species are identified as monocations in solid state, and hence the negative- U state is not achieved. The polarized reflection spectra on single crystal samples show a strong optical anisotropy, reflecting the one-dimensional character of the crystals. The principal intermolecular and intramolecular excitations are established and assigned. A fairly low charge-transfer excitation band (3600cm^{-1}) polarized parallel to the stacking direction of molecules is observed for *m*-BDNT-PF₆, consistent with the activation energy for the electrical conductivity. Thus, a substantial electron correlation leads the compound to be a Mott semiconductor. By analyzing the charge-transfer band, the Hubbard parameters U and t were obtained to be 0.8 eV and 0.13 eV respectively for *m*-BDNT-PF₆ salt. The experimental result of magnetic susceptibility of *m*-BDNT-PF₆ agrees fairly with the Hubbard model result at high temperature, and suggests the compound may undergo a spin-Peierls like

transition at about 150K. The vibrations are analyzed briefly by group theory. IR and Raman spectra for BDNT^0 , BDNT^+ , and BDNT^{2+} compounds are presented and tentatively assigned. The lattice dimerization is evidenced by the observed enhancement of the vibronic modes with decreasing temperature in IR spectra for both powder and single crystal in the stacking axis polarization. The electron-molecular vibration coupling constants for *m*-BDNT- PF_6 are derived by dimer approach, and the best-fit unperturbed frequencies of the vibronic modes coincide quite well with the measured Raman spectra. The small polaron binding energy of this compound is smaller than those of TTF, TCNQ or CA salts etc. The *o*-BDNT- PF_6 is characterized as a one-dimensional disordered compound with uniform non-alternating stacks by the structural and physical property investigations. Its conductivity is considerably higher than that of *m*-BDNT- PF_6 , which may be ascribable to a disorder aided screening of Coulomb energy U . The relatively abrupt decrease at low temperature in the spin susceptibility of *m*-BDNT- ClO_4 is found. This phase transition may be spin-Peierls like in character, however, the involvement of the anion ordering to some extent is also possible.

Dication salts of BDNT

X-ray crystal analysis was carried out on $\text{BDNT}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ single crystal. BDNT^{2+} ions in the crystal are found to be twisted around the central C-C bond connecting benzodithiole and naphtho-thiadiazole rings. Electronic absorption spectra of BDNT dication salts in solution and solid state were measured. An assignment of the optical transitions is presented on the basis of the molecular orbital data and the polarized reflection spectra on the single crystal samples. The large conformational change upon further oxidation of BDNT monocation accounts for the relatively large on-site Coulomb energy in solid state in contrast to the small one in solution which is associated with a great structural relaxation of molecules.

審査結果の要旨

最近、新たに合成された分子BDNT (4,9-bis(benzo-1,3-dithiol-2-ylidene)-4,9-dihyronaphtho[2,3-c][1,2,5]thiadiazole)は一段階二電子酸化という電気化学的性質をもっているために、通常の電荷移動塩のもつ電子構造 $\cdots D^{1+}D^{1+}D^{1+}D^{1+}\cdots$ と異なり、 $\cdots D^0D^{2+}D^0D^{2+}\cdots$ のように0価と2価の混合原子価状態という全く新しい電子構造をもつことが期待されている。董君の博士論文はBDNT分子とその陽イオン塩について固体電子構造を解明したものである。

まず最初に、大きな単結晶のできるBDNT (0価)、BDNT-PF₆ (1価)、BDNT-(PF₆)₂ (2価)の系列の単結晶を育成し、これらの単結晶の電子スペクトルと振動スペクトルを顕微偏光反射分光法を用いて研究している。BDNT単結晶では(011)面のスペクトルにおいて異方性の強い物質で現れる縦波と横波が混成した励起状態を $2.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近に発見し、それを方向性分散の理論を用いて解析した。また、この結果に基づいて電子スペクトルの帰属を行っている。

形式的には1価の電荷移動塩となるBDNT-PF₆では、偏光反射スペクトルに加えて電気抵抗、磁化率、ESRの実験を行い、この物質が分子のもつ電気化学的性質から予想される0価・2価の混合原子価状態をとらず、 $\cdots D^{1+}D^{1+}D^{1+}D^{1+}\cdots$ 状態の電荷移動塩であることを証明し、電荷移動吸収帯の解析から $U=0.8\text{eV}$ 、 $t=0.13\text{eV}$ というハバードパラメータを求めた。このオンサイトクーロンエネルギー U は他の電荷移動塩に比べるとかなり小さい。さらに2価の陽イオンBDNT²⁺の構造が0価のBDNT⁰や1価のBDNT¹⁺と大きく異なることを明らかにし、固体中ではこのような大きな構造変化は不可能であることが混合原子価状態を不安定にしている原因であると指摘している。

このほかBDNT-PF₆の150K付近に相転移を見出し、これが分子の二量化による非磁性的な状態への相転移であることを明らかにした。さらに伝導軸方向に出現する10本の振動モードを解析することによって分子内振動との電子格子相互作用定数ならびに構造緩和エネルギーを決定した。単結晶のラマンスペクトルも測定し、この解析の信頼性を確認している。

以上のように、董君の研究はBDNTの0価、1価、2価の物質の電子構造を明らかにしてBDNTの電子状態を特定するための方法を示すと同時に、ハバードパラメーターや電子格子相互作用定数といったBDNTおよび一連の電荷移動塩の基本的な性質を明らかにすることに成功している。また、なぜ固体中で混合原子価状態をとらないのかについても重要な指摘を行っており、これらの業績は学位論文に値すると結論された。

また、面接試験により、研究発表とそれに対する質疑応答を2時間行い、博士論文に関する専門分野の基礎知識について口述試験を行った。董君は研究の背景や低次元導体の基礎的な知識についても習得していると判断された。また、学位論文は平易な英文で書かれており、英語に関する学力は十分であると判断された。

以上、董健君は博士論文を中心としてその周辺分野にわたる学識を有していると判断した。また、公開発表会においても明快な発表を行い、最終試験にも合格した。