

氏 名 欧 阳 建 勇

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第423号

学位授与の日付 平成11年9月30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 of the Organic Conductors:
Charge-Transfer Salts of BDT-TTP and DMTSA

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 小林 速男
教 授 薬師 久彌
助 教 授 米満 賢治
助 教 授 山下 敬郎
助 教 授 森 健彦（東京工業大学）

So many organic donor and acceptor molecules have been synthesized after the discovery of the superconductivity in the charge-transfer salts of BEDT-TTF. The molecules containing tetrathiapentalene (TTP) skeleton provide very stable organic metals. BDT-TTP (2,5-bis(1,4-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene) is the most basic molecule among these TTP derivatives. The 2:1 charge-transfer salts such as $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{SbF}_6, \text{AsF}_6, \text{ClO}_4, \text{and ReO}_4$) exhibit metallic behavior down to liquid helium temperature. This property is regarded as the result of the two-dimensional (2D) network of the conducting path in the solid state. According to the band calculation with the tight-binding approximation, $(\text{BDT-TTP})_2\text{SbF}_6$ is predicted to have a closed Fermi surface. However, no direct experiment has been performed to prove this calculation. The first part of this thesis is concerned with this experiment. The charge-transfer salts of DMTSA (2,3-dimethyltetraselenoanthracene) show unusual electrical properties: The 1:1 salt DMTSA- BF_4 shows a metallic conductivity, although a conventional 1:1 organic charge-transfer salt is regarded as a Mott insulator. For the elucidation of the metallic origin, the followings should be examined: the dimensionality of the conducting path, the possibility of the multiple bands, and the on-site Coulomb energy. In the second part this thesis, the author conduct a comparative study of the isostructural salts: metallic DMTSA- BF_4 and non-metallic DMTTA- BF_4 (DMTTA, 2,3-dimethyltetrathioanthracene), and discuss their different electronic structure.

$(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{SbF}_6, \text{AsF}_6$) has β -type crystal structure. Strong dispersion with a significant anisotropy appears in the infrared region of $E//a$ and $E\perp a$ spectra. The plasma edges in both directions can be fitted by Drude model very well. These indicate a two-dimensional electronic structure with significant anisotropy in the crystals. The transfer integrals estimated from the plasma frequencies are $t_a=-0.259$ and $t_p=-0.048\text{eV}$ for $(\text{BDT-TTP})_2\text{SbF}_6$. The estimated t_a is comparable with the calculated by the extended Hückel method, while the estimated t_p is almost half of the calculated. The Fermi surfaces of both compounds are open in the first Brillouin zone, in contrast to the closed Fermi surface of $(\text{BDT-TTP})_2\text{SbF}_6$ proposed by the theoretical prediction. The anisotropy of the Fermi surface increases at low temperature. The CH stretching mode strongly appears at 3084cm^{-1} in $E\perp a$ spectrum, suggesting that the conjugated HOMO electrons even extend to the hydrogen atoms.

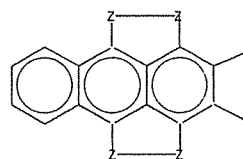
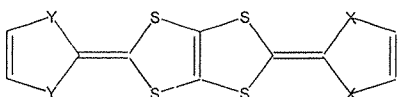
The crystal structure of BDT-TTP analogue salts $(\text{ST-TTP})_2\text{AsF}_6$ and $(\text{BDS-TTP})_2\text{AsF}_6$ (ST-TTP: 2-(1,3-diselenol-2-ylidene)-5-(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiopentalene, BDS-TTP: 2,5-bis(1,3-diselenol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene) are iso-structural to $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{SbF}_6, \text{AsF}_6$). The IR polarized reflection spectra resemble those of $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{SbF}_6, \text{AsF}_6$). The estimated transfer integrals are $t_a=-0.241$, $t_p=-0.042\text{eV}$ for $(\text{ST-TTP})_2\text{AsF}_6$ and $t_a=-0.255$, $t_p=-0.044\text{eV}$ for $(\text{BDS-TTP})_2\text{AsF}_6$, which are smaller than BDT-TTP salts in spite of the introduction of the selenium atoms. The Fermi surfaces of both compounds are open as well. The inter-band electronic transition and the charge sensitive vibrational mode in the Raman spectrum shift to lower energy region on increasing selenium atoms in the donor molecule, while the Raman shift between the neutral molecule and the 2:1 salts does not vary.

The BDT-TTP molecules stack uniformly in $(\text{BDT-TTP})_2\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{ClO}_4, \text{ReO}_4$) crystal. The chemical ratio of BDT-TTP to ReO_4 was expected not to be 1:0.5 but 1:0.36. However, the most charge sensitive vibrational mode of both compounds appears at 1480 cm^{-1} in the Raman spectrum, the same position as $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{SbF}_6, \text{AsF}_6$), thereby indicating that the ratio of BDT-TTP to the anions is 2:1 in both compounds. The polarized reflection spectra resemble those of $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{SbF}_6, \text{AsF}_6$). The Fermi surfaces of $(\text{BDT-TTP})_2\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{ClO}_4, \text{ReO}_4$) are open as well. The weak band at 8420 cm^{-1} of $E \parallel c$ spectrum is assigned to the inter-band transition of $\text{BDT-TTP}^{\cdot+}$ monocation radical.

Different from $(\text{BDT-TTP})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{SbF}_6, \text{AsF}_6, \text{ClO}_4$ and ReO_4) which are metallic down to liquid helium temperature, $\theta\text{-(BDT-TTP)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ is a semiconductor, although it is expected to be a two-dimensional metal from the calculation of the band structure. The phase transition is observed at *ca.* 250K in the electrical resistance measurement. The activation energy changes from 30-40meV before the phase transition to 100meV. The polarized reflection spectra suggest two dimensional electronic structure and larger inter-stack transfer integral than the intra-stack transfer integral. The spectroscopic weight of the CT band shifts to higher energy region below the phase transition temperature. The onset energy of the $E \parallel c$ CT band at 16K is comparable with the energy gap estimated from the resistance measurement. The charge sensitive mode in the Raman spectrum splits into several modes at low temperature, suggesting the charge disproportionation through the phase transition. The spin susceptibility increases on lowering temperature down to 10K, conforming the Curie-Weiss law with the magnetic moment of $0.62\mu_B$. The variations of the g -value and the linewidth of ESR signal with the temperature confirm the phase transition. All of these results show that $\theta\text{-(BDT-TTP)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ is a Mott insulator.

The polarized reflection spectra of DMTSA-BF_4 and DMTTA-BF_4 demonstrate that both compounds have a quasi-1D electronic structure. 1D metal DMTSA-BF_4 shows a metal-insulator transition at *ca.* 150K. DMTTA-BF_4 is a Mott insulator with $U/4t \approx 0.8-1.2$, and a magnetic phase transition takes place at *ca.* 100 K by the ESR experiment. The low-temperature reflection spectra of both compounds strongly suggest the breaking of screw-axis symmetry along the conducting axis. The phase transitions are regarded as the spin Peierls transition for DMTTA-BF_4 and Peierls transition for DMTSA-BF_4 . Assuming a dimerized stack structure, the transfer integrals t_1 and t_2 are estimated as 0.25 and 0.21eV from the 10K spectrum of DMTSA-BF_4 .

An interpretation is given to the broad absorption band at *ca.* 6900 cm^{-1} in the $E \perp c$ spectrum of DMTSA-BF_4 single crystal. It is assigned to the inter-branch transition from the lower to the upper branch produced by folding the HOMO band at the zone boundary. According to the formulation of this optical transition, the transition probability originates from the zigzag stacking structure of DMTSA molecules in the crystal. The numerical calculation of the conductivity spectra of this transition agrees well with the observed conductivity spectrum.



originates from the crystal. The transition

X = Y = S BDT-TTP

X = S, Y = Se ST-TTP

X = Y = Se BDS-TTP

Z = Se DMTSA

Z = S DMTTA

欧阳建勇氏の提出論文の題名は「Spectroscopic Study of the Organic Conductors: Charge-transfer Salts of BDT-TTP and DMTSA (有機伝導体の分光学的研究: BDT-TTP, DMTSA 分子の電荷移動塩)」である。欧阳建勇氏は、最近話題となった BDT-TTP および DMTSA と略称される二種類の π ドナー分子(BDT-TTP=2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene; DMTSA=2,3-dimethyltetraselenoanthracene)とそれらの関連分子の形成する有機伝導体について、偏光反射スペクトル、ラマンスペクトルを主な手段とし、電気伝導度、磁気測定なども併せ行い、また、簡便な強結合バンド計算による考察を用いて研究を行った。本論文は7章よりなっている。第1章は序論である。第2章では金属性伝導体(BDT-TTP) $_2X$ ($X=\text{SbF}_6, \text{AsF}_6$)の反射スペクトルを論じた。これらの SbF_6 塩や AsF_6 塩は有機伝導体の代表的構造タイプの一つである β -型の結晶構造をとっている。本論文では分子間トランスファー積分について、二つの成分だけを独立であるとする近似を用い、トランスファー積分を反射スペクトルの解析から実験的に求めた。その結果、従来比較的信頼が出来ると思われていた、含硫黄ドナー分子の作る伝導体の場合でさえ、常用されている簡単な計算では横方向相互作用を過大評価していることが明らかとなった。また、CH伸縮振動の観測から、BDT-TTP分子ではHOMO軌道がH原子上にまで拡がっている事も示唆している。この様にBDT-TTP伝導体ではバンド計算の予想に反して光学反射実験の解析から一次元的に開いたフェルミ面が予想されたが、第3章ではBDT-TTP系より二次元性が大きいと考えられるBDT-TTPのセレン置換体であるST-TTP, およびBDS-TTP分子の作る伝導体について同様な実験を行った(ST-TTP=2-(1,3-diselenol-2-ylidene)-5-(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene; BDS-TTP=2,5-bis(1,3-diselenol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene)。その結果やはり、これらの伝導体においてもフェルミ面は一次元的であると考えられる事が判明した。第4章では(BDT-TTP) $_2X$ ($X=\text{ClO}_4, \text{ReO}_4$)のラマンスペクトル、偏光反射スペクトルを調べた。これらの結晶は第2章で論じた SbF_6 塩や AsF_6 塩とは異なる構造タイプの結晶構造を持っている。これらの結晶の組成は従来充分決定されていなかったが、欧阳建勇氏はラマンスペクトルを調べC=C伸縮振動が分子の荷電状態を良く反映することを基にこれらの結晶が2:1の組成を持つことを決定した。反射スペクトルより解析されたフェルミ面はやはり一次元的であった。第5章では、これまでの系とは異なり半導体である θ -(BDT-TTP) $_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ の伝導性、ESR、反射スペクトル、ラマンスペクトルの研究によりこの系がMott絶縁体であること、低温で電荷分布の不均一化が起こること等を明らかにした。第6章では、1:1組成を持ちながら常識に反し金属的な振る舞いを示す、DMTSA- BF_4 とその関連化合物DMTTA- BF_4 とを調べた。前者は150Kでパイエルス転移をし、後者はMott絶縁体であり、低温でスピンパイエルス転移をすることを明らかにした。第7章では前章に続き、DMTSA- BF_4 の低エネルギー領域に現れる特徴ある偏光スペクトル、特に0.8eV近傍の分子面方向に偏光した伝導度スペクトルについて、其れが分子のジグザグ積層様式に由来したものであることを説明している。

上記の様に欧阳建勇氏は最近話題となった複数の分子性伝導体について、分光学的な

研究と簡便なバンド像に基づく考察を中心に電氣的、磁氣的研究を併用し、これらの系の重要な特色を明らかにした。これらの成果は既に、5報の論文として報告されており、審査委員全員一致して審査に合格したものと判定した。

欧阳建勇氏の博士論文に関する口述試験は7月23日の午後に実施された。約1時間に亘って同氏の博士論文の内容について詳細な報告がなされ、その後、約1時間審査委員との間で活発な専門的な質疑応答がなされた。この結果、欧阳建勇氏の研究内容は有機分子性伝導体について、分光学的な研究とバンド像に基づく考察を中心に電氣的、磁氣的研究を併用することにより、多くの有機分子性伝導体について種々の重要な特色を明らかにしているものと認められた。また、専門的学力も充分であると判断された。

語学力については、論文が簡明な英語で書かれており、その上、学位審査を初め日常的な研究討論は全て英語で行われており、充分であると判断された。

また、8月20日の公開発表会においても、研究内容が簡潔にまとめられ、質問応答も満足すべきものであった。よって、審査委員全員一致して合格と判定した。