

氏 名 開 康 一

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第260号

学位授与の日付 平成9年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 Electronic States of Molecular Compounds,
(DI-DCNQI)₂M, (M=Li, Ag, Cu), and Doped System,
(DMe-DCNQI)₂Li_{1-x}Cu_x

論文審査委員 主 査 教 授 小林 速男
教 授 薬師 久彌
助 教 授 鹿野田 一司
助 教 授 宮島 清一
助 教 授 鈴村 順三(名古屋大学)

論文内容の要旨

The Molecular compounds, $(\text{DMe-DCNQi})_2\text{M}$, where DMe-DCNQi is 2,5-dimethyl-dicyanoquinonediimine and M is Li, Ag or Cu, attract a variety of physical interests. DMe-DCNQi is a planer molecule as shown in Fig.1(a). This is an organic π acceptor molecule, which are uniformly stacked along the crystallographical c axis, forming

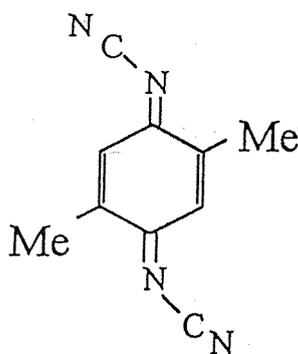


Fig. 1 (a)

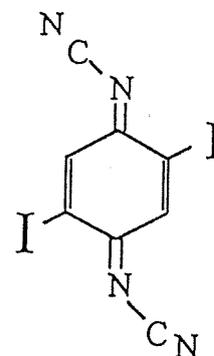


Fig. 1(b)

one dimensional (1D) columns in the compounds. The metallic ions, M, are coordinated tetrahedrally by CN groups of DMe-DCNQi molecules. The complexes with M are all isostructural with the space group, $I4_1/a$, irrespectively of the M(Li, Ag, Cu).

$(\text{DMe-DCNQi})_2\text{Cu}$ (DMe-Cu) remains metallic down to low temperatures in spite of the low dimensional structure. The 3d orbitals of Cu ions hybridize with LUMO (the Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) of DMe-DCNQi and play a role of interconnecting the 1D π band. The valence of the Cu ions are around $4/3(\text{Cu}^{1+}:\text{Cu}^{2+}\cong 2:1)$ and the filling of 1D π band turns out to be about $1/3$. On the other hand, the compound with monovalent Li/Ag (DMe-Li/DMe-Ag) has the same crystal symmetry as the DMe-Cu. The electrons of Li/Ag does not contribute to the conduction band. Therefore it behaves as a 1D electronic system with a quarter filled π band. The DMe-Li/DMe-Ag is metallic in high temperature region, while it undergoes a non-magnetic (spin-) Peierls transition with freezing of $2k_F$ charge density wave (CDW).

DI-DCNQi molecule is shown in Fig.1(b), where methyl group in DMe-DCNQi is replaced by iodine. Recently, the electronic state of Cu salt of DI-DCNQi, DI-Cu, has been reported. The possibility of the high correlation effect of DI-Cu was suggested by the measurements of resistivity, spin susceptibility and band calculation. This peculiarities in DI-Cu is attributed to degree of hybridization and intra/inter-column transfer integrals different from those of DMe-DCNQi system.

In the present study, the novel electronic states of DCNQi-M system have been searched for by 1) substituting Me by I, and 2) controlling the filling of the 1D π band of DMe-DCNQi columns through the Cu doping to the DMe-Li. The Cu doping is expected to cause some change in filling of the band and generate 3D nature through hybridization of the Cu 3d orbitals with the π band. The electronic states were investigated by the resistivity, ρ , spin

susceptibility, χ and ^1H - and ^{13}C -NMR measurements. The cyano carbons in the DCNQI molecules are enriched by ^{13}C isotope for NMR.

1. Electronic state of $(\text{DI-DCNQI})_2\text{M}$

$(\text{DI-DCNQI})_2\text{Ag}$

DI-Ag is insulating below room temperature with a charge gap of $\sim 490\text{K}$, which was obtained by the temperature dependence of ρ . The χ follows a Curie-Weiss law in high temperature region and forms a broad peak around 35K . At higher temperatures above 200K , ^{13}C -NMR spectra are single lines because all of ^{13}C sites are crystallographically equivalent. Below 200K , however, the spectra get split into two lines with different shifts and width. Since the shift is proportional to the local electron density of LUMO at the ^{13}C site. This line separation in the paramagnetic state indicates disproportionation of electron density. This result is an evidence of $4k_F$ CDW with the two fold charge modulation along the c axis. It is emphasized that the CDW in this system is the charge modulation type rather than the lattice modulation type, which is widely observed in many organic systems with quarter filled band. The $4k_F$ CDW leads a quarter filling in electronic band to a half filling. Thus, the insulating state of DI-Ag is understood as Mott insulator by the large Coulomb repulsion, U .

At 5.5K , ^1H -NMR relaxation rate, $^1T_1^{-1}$, forms a peak anomaly and the spectral width abruptly become broadened as shown in Fig. 2. These evidence an antiferromagnetic ordering of the spins at this temperature. The ground state of the Ag salt of DI-DCNQI is antiferromagnetic.

The DI-Ag is considered as a nearly pure π electron system like the DMe-Ag. The magnetism of the DI-Ag is sharp contrast to the non magnetic groundstate in the DMe-Ag. The DI-Ag is the first case in the DCNQI-M system that the π electrons are responsible for antiferromagnetic ground state. The difference of the ground states between the two systems are attributable to the difference of the dimensionality of the electronic states. In fact, from estimation of the transfer integral by the band calculation, the DI-system is known to be more three-dimensional than the DMe-system.

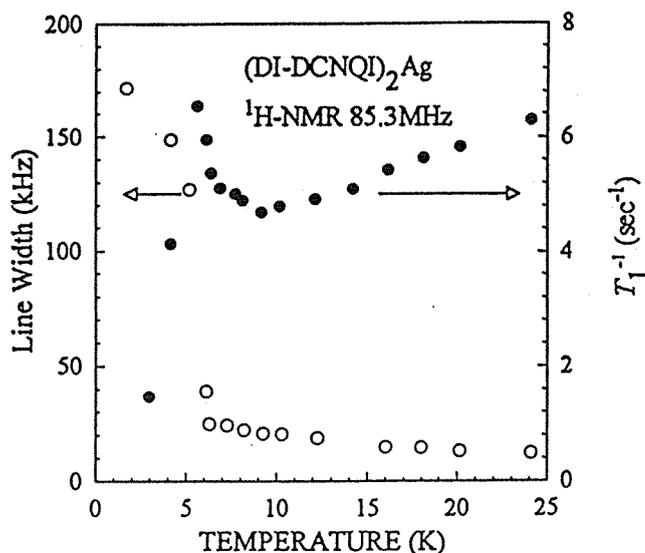


Fig. 2 Temperature dependence of ^1H -NMR line width and $^1T_1^{-1}$.

$(DI-DCNQI)_2Cu$

The DI-Cu remains metallic down to low temperatures as DMe-Cu does. There is no sign of $4k_F$ CDW in NMR spectra, which remains single line in whole temperature range. In Fig. 3, the spectral shift of ^{13}C - and 1H -NMR, ^{13}K (square) and 1K (circle) from the line position of neutral DI-DCNQI molecule is shown in comparison with χ (cross). Both of ^{13}K and 1K form broad peaks like χ .

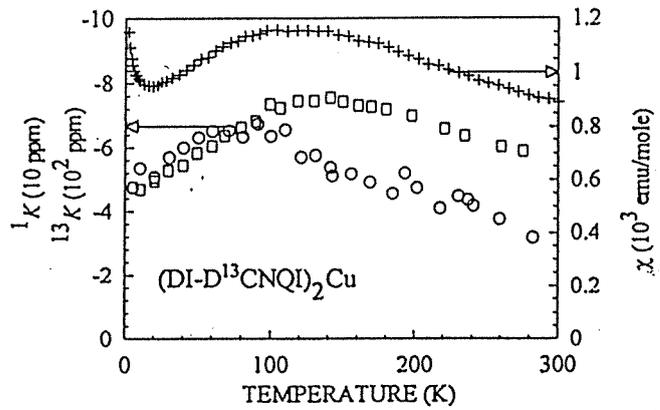


Fig. 3 Temperature dependence of ^{13}K (square), 1K (circle) and χ_{spin} (cross).

However, it should be noted that the peak temperature of 1K is lower than that of χ while the peak temperature of ^{13}K is slightly higher than that. The overall temperature dependence of χ is in between the two profiles. Since K probes the local spin susceptibility, this fact is considered as a microscopic evidence that the electronic structure consists of several bands with different characters, which is believed to come from hybridization of the π and d orbitals, 1H -NMR detects the electrons of π -band preferentially, while ^{13}C -NMR at the cyano group coordinated to the Cu ions can probe the d-electrons through the off-site core polarization as well as the π electrons.

2. Carrier Doping to $(DMe-DCNQI)_2Li$

From the resistivity measurements of several alloy systems with different Cu contents, it was found that the systems up to $x \sim 30\%$ undergo the metal-insulator transition at low temperatures while the systems with $x > 50\%$ are metallic in the whole temperature range investigated.

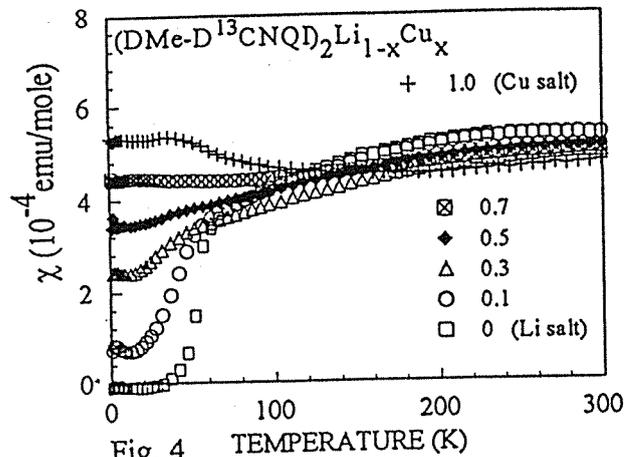
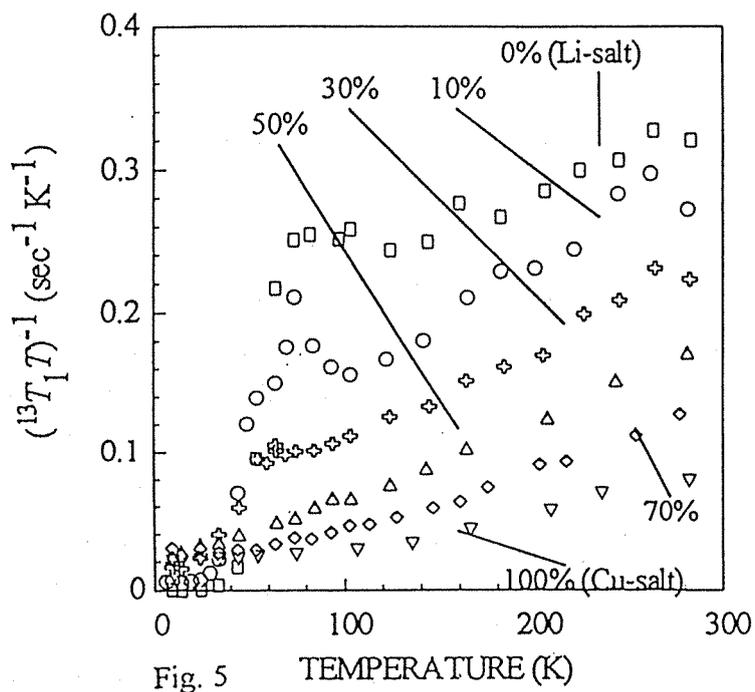


Fig. 4 Temperature dependence of χ for typical alloy systems. $(DMe-D^{13}CNQI)_2Li_{1-x}Cu_x$

Figure 4 shows the temperature dependence of χ for typical alloy systems. A systematic change of behavior with the doping content is observed.

The ^{13}C (in the cyano group) nuclear spin-lattice relaxation rate, $^{13}T_1^{-1}$, is shown in Fig. 5. For $x < 30\%$, one can see abrupt decrease of $(^{13}T_1 T)^{-1}$, which is associated with the spin-Peierls transition. The transition temperature slightly shifts with increasing x .



For the Cu-rich systems with $x > 50\%$, $(^{13}T_1T)^{-1}$ does not exhibit any anomaly but converges into about $0.03 \text{ sec}^{-1}\text{K}^{-1}$ in the low-temperature limit. They show positive temperature dependence, which have a clear correlation with the doping content. This is an indication that the doping causes some change in the electronic states, particularly in excitation spectrum visualized in higher temperature region.

審査結果の要旨

本申請論文は、有機分子DCNQIと金属イオンMが2 : 1の組成で構成する金属錯体(DCNQI)₂Mの新しい電子相の探索と制御を目指して行われた研究についての報告で、4つの章から構成されている。

第1章では、まず、有機伝導体、特に擬一次元系のこれまでの研究の流れを電子相関と金属-絶縁体転移という観点から概観し、金属錯体(DCNQI)₂Mの特徴をまとめている。そして、本研究の着眼点として、(i)DI-DCNQI系が従来のDCNQI系に比べバンド幅が狭く電子相関が増強されている可能性に着目し、新しい電子相の開拓という立場から、このDI-DCNQI系を系統的に研究する必要性のあること、そして、(ii)(DCNQI)₂MのMとして価数の異なる2種類の金属イオンを合金化させることによりバンドフィリングと次元性の変化を通して電子状態を制御できる可能性があることを説いており、実際、申請者はこの2つの指針に沿って研究を遂行している。これより、申請者は、DCNQI系を含む有機伝導体の研究の流れを十分に把握した上で、この研究のねらいを明確に打ち出していることが分かる。

第2章においては、本研究で行った実験のうち、特に重点がおかれたNMR測定について、その原理と実験装置の構成が簡潔に記述されている。

第3章では、上記(i)の研究結果が報告されている。申請者は、(DI-DCNQI)₂MのMとしてAgあるいはLiを用いることにより、金属イオンd電子と混成のないDI-DCNQIパイ電子系の合成に初めて成功している。Ag塩とLi塩について、電気伝導度と磁化率の測定から両者ほぼ同じ物性を示すとされ、Ag塩を重点的に取り上げその電子状態が詳細に調べられている。その結果、この系は室温から非金属で、その起源が電荷の秩序化であることが明らかにされている。この現象は、DCNQI系では勿論のこと、一般の電荷移動錯体まで広げて見ても極めて珍しい。しかも、DCNQIパイ電子系としては、反強磁性転移を示す初めての例であることも見出している。これらの結果は、DI-DCNQIパイ電子系においては、電子相関が決定的な役割を果たしていることを示す極めて重要な知見である。

第4章では、上記(ii)の研究について報告されている。申請者は、出発物質として、バイエルス絶縁体である(DMe-DCNQI)₂Liを取り上げ、LiサイトにCuを置換することで、電子状態の制御を試みた。その結果、Cuの置換により絶縁体状態から金属状態に転移することを見出した。電気抵抗、磁化率、NMRの実験結果を統一的に説明するために、Cu置換という乱れの導入による一次元アンダーソン局在、Cuのd電子との混成を通しての次元性の増大によるフェルミ面の不完全ネスティング、さらにバンドフィリングの変化が絡んだ絶縁体-金属転移の概念的なモデルを提案している。

以上、申請者は、独自の着想で研究を立案し遂行したことが分かる。試料の作成と分析等の化学的作業から、NMRを主とする各種物性測定と解析という物理的作業に至るまでの汎な活動を成功裏に展開したことは、申請者の実験研究者としての優れた能力を示すものである。その結果得られた、新しい金属錯体(DI-DCNQI)₂Agにおける新しい電子状態の発見と、金属イオンの合金化による電子相の制御の試みは、DCNQI金属錯体の研究に一つの新しい方向を与えたものとして評価できる。よって、申請論文は、学位授与に値すると判断する。

また、口述試験では、申請者が論文の内容について約一時間の口頭発表を行い、それに

続いて約一時間、発表内容についての質疑応答と関連分野についての学識をみるための試問を行った。発表は、本研究に至る背景から、研究結果、そしてDCNQI金属錯体研究における結果の持つ意味についてという順序でなされ、十分に整理されたものであった。この発表内容に対し、NMRから(DI-DCNQI)₂Agの反強磁性転移を結論づける根拠、電荷秩序化の物理的な描像、さらには、他のDCNQI系物質一般の物性等を問う質疑が出されたが、申請者は的確に答えていた。この質疑応答から、本申請者は物性化学についての基礎的な学識を備えていることが伺えた。論文は、英文で書かれており、英語についての能力は十分であると判断された。公開発表会においては、研究内容の発表の後、特に、電荷の秩序化の起源について、分子格子の歪みや分子自身の歪みの可能性に関する活発な質疑応答があり、この研究が持つ奥の深さが伺えた。本研究の内容は、既に国際的学術雑誌に数編の論文として出版されている。

以上により、審査委員全員一致で、口述試験に合格と判定した。