

卒業論文

高压下における

反射スペクトル

井田 隆

指導教官 黒田 晴雄

## 目 次

I. 序	1
II. 中性 - イオン相転移	
1. DBTTF - TCNQ	6
2. Perylene - TCNE	12
III. K-TCNQの反射スペクトル	
1. 結晶作成	16
2. 反射スペクトルの測定	16
3. 解析	18
4. 考察	24
IV. 参考文献	35
V. 謝辞	36

## I. 序

電荷移動錯体 (CT錯体) の高圧下における反射スペクトルを測定することは、その電子構造についての新しい知見を得るうえで、たいへん有望な方法だと考えらる。CT錯体を高圧におくことは、まず結晶全体の寸法を縮めることを意味する。そしてこれにもな、 $t$ , CT錯体の特徴的な性質を考え、 $t$ が基本量である交換積分 (t) が増大する。

最近、当研究室で、ダイヤモンド・アニセルセル (DAC) を用いて、高い静水圧下における単結晶試料の偏光反射スペクトルを測定する方法が開発された。そこで本研究では、この方法を用いて、次における研究を行った。

1) 中性 - イオン相転移 (II部)

2) K-TCNQ の高圧下における反射スペクトル (III部)

中性 - イオン相転移は、1981年に Torrance  
ら<sup>1)</sup>が初めて報告したものである<sup>1)</sup>。これはある  
種の mixed-stack の CT 錯体が高压で中性状  
態からイオンの状態へと相転移を起すとい  
う現象で、このような現象自体が新しいもの  
であ、たのび非常に関心をあつめている。単  
純なモデルでは次のように説明される。ドナ  
ーのイオン化ポテンシャル ( $I$ ) とアクセプタ  
ーの電子親和力 ( $A$ ) の差 ( $I - A$ ) が、  
Madelung energy ( $\alpha \langle e^2/a \rangle$ ) より大きいと  
中性で、( $I - A$ ) が  $\alpha \langle e^2/a \rangle$  より小さいとイ  
オンの状態である。高压では格子定数が小さくな  
るために  $\alpha \langle e^2/a \rangle$  が増大して、中性状態か  
らイオンの状態へと相転移をおこす。

はじめ、この現象は、「色の変化」として  
観測された。これは、可視領域の分子内吸収  
のピークがイオンの状態になるとシフトする  
ことによる。

本研究では、中性 - イオン相転移を起すと  
報告されている DBTTF - TCNQ と、

Perylene - TCNE をとりあげ、高圧下における反射スペクトルを測定することを目標とし、その準備となる実験をおこなった。

常温での  $k$ -TCNQ の吸収スペクトルには、近赤外の領域に非対称な形をした電荷移動吸収帯 (CT 帯) があらわされる。この CT 帯の構造に関して、いろいろの研究がおこなわれて<sup>2)</sup>いる。TCNQ<sup>-</sup> が二量体になり、<sup>2)</sup>いる TMB - TCNQ の反射スペクトルの解析の結果と比較して、 $k$ -TCNQ の CT 帯の非対称な形は、数多くつながら、た TCNQ<sup>-</sup> 鎖に特徴的なものであると考えられ、また低温での反射スペクトルの測定から、CT 帯は実際には 2 つのピークからなり、<sup>2)</sup>いること、高温での測定から 2 つのピークは二量体化に由来するものではないと考えられるということがあると言われている。

一方、理論的研究においては、Lyo が長距離  $\gamma$ -ロン相互作用 ( $V$ ) を擾動に取り入れる

た計算をおこなない, Hubbard キャットフの間  
 local CT状態があらわゆることを示し, こ  
 の状態の遷移強度は  $V/4t$  が増えるとともに  
 強くなり, 一方全体としての遷移強度は変化  
 しないという結果を得ている<sup>3)</sup>。すると, 実験  
 的に得らぬことを,  $k-TcNQ$  の CT 帯の  
 低波数側のピークを local CT 状態の遷移,  
 高波数側のピークをバンド間遷移に対応づけ  
 らゆる。高圧においては  $t$  が大きくなるため  
 に, バンド間遷移の強度が増加すること期  
 待される。

このことを調べるために, 当研究室の上坂  
 氏から,  $k-TcNQ$  単結晶の高圧下における  
 反射スペクトルを測定し, CT 帯の高波数側  
 のピークの強度が高圧で増加することを示唆  
 する予備的な結果を得た。

本研究ではこの現象について更に詳しく検  
 討するため, 大気中および DAC 中 (0,  
 20, 34 kbar) で  $k-TcNQ$  の反射スペクト  
 ルを測定し, Kramers-Kronig 法による解

# 析を試みず。DBTTF-700

## 3. DBTTFの合成

### 1) 方法

合成は、Nagano Sの方法より<sup>4), 5), 6)</sup>。この方法では、まずアトロピン<sup>(1)</sup>の3-ベンゾチオロール<sup>(2)</sup>と反応させて、2-isopropoxy-1,3-benzodithiolen<sup>(3)</sup>を合成する。Dithiolen<sup>(2)</sup> +

DBTTF<sup>(1)</sup> → 3, dibenzotetra-thia-

fulvalene 合成する方法は2通りある。

2) 1)は、アトロピンとアトロピン塩(±)の混合物

による方法(I)より1)は直接

合成してDBTTFを合成する。

今回の実験は、(I)の方法で、アトロピン塩(±)を用いて

アトロピン(±)を用いて、アトロピン塩(±)を合成する

方法で、アトロピン塩(±)を合成する。

2)は、アトロピン(±)とアトロピン塩(±)の混合物

による方法(II)より、アトロピン塩(±)を再結晶

する。

## II - 1. DBTTF - TCNQ

### II - 1.1 DBTTFの合成

#### 1) 方法

合成は、Nakayama さんの方法による<sup>4), 5), 6)</sup>。この方法は、まずアノニル酸 (1) からベンザインを経由して、2-isopentoxy-1,3-benzodithiole (2) を合成する。Dithiole (2) から DBTTF (3, dibenzotetrafulvalene) を合成する方法には2通りあり、1つはフルボウ素酸との塩 (4) を経由する方法 (I)、もう1つは直接 (2) を加熱縮合して DBTTF を合成する方法 (II) がある。今回の実験では (I) の経路による方法を用いたが、(I) の反応に用いるために (2) を蒸留するときの残渣の大部分は (II) の反応によって生成した DBTTF だと見なせるので、この残渣も濾取り、ベンゼンで洗い、再結晶をおこなった。



## 2) 結果

アントラニル酸 20.5g から出発して、DBTTF の収量は 5.5g (12%, 一回再結晶後) であつた。Nニベンから3回再結晶をおこなつたものに於て、元素分析の結果を次の表に示す。

表 II.1 DBTTF 元素分析結果

	C	H	S
実測値	55.41	2.59	42.33
計算値	55.23	2.65	42.12

実測値と計算値との差は 0.3% 以内で、非常に良く一致している。

## 3) 考察

この方法によつて、比較的容易に DBTTF を得ることが出来る。しかし、(I) の反応では (5), (II) の反応では (6) のような不純物

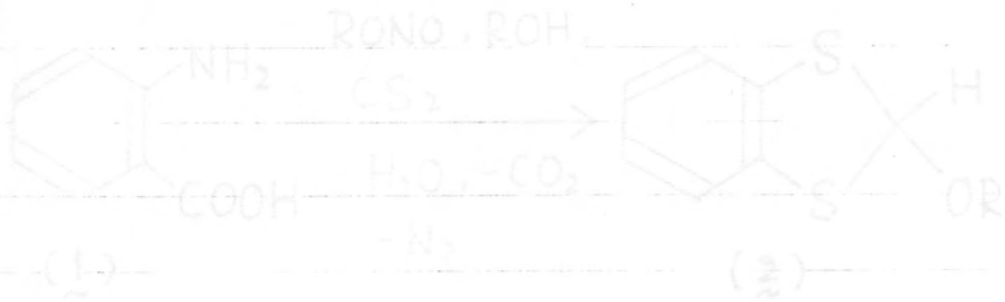
が混入する可能性がある。<sup>6),7)</sup> 実際, 1度再結晶しただけでは, 元素分析の結果はあまり良くないが, た。TCNQ錯体の単結晶を作成するなどの目的に用いるには, 十分精製をおこなう必要がある。

## II-1.2 DBTTF-TCNQ 単結晶の作成

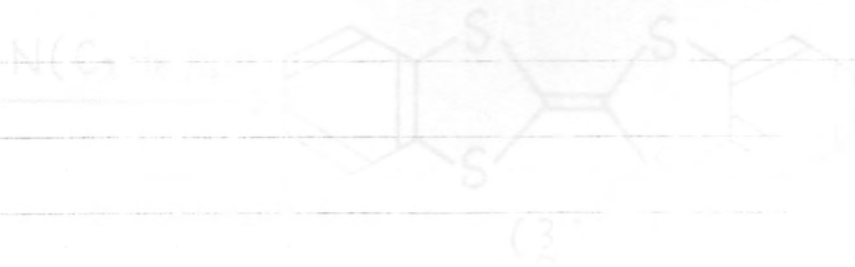
DBTTF-TCNQ の単結晶は, アセトニトリルを溶媒とする拡散法によ, 2作成を試みた。得られた結晶は最大のもので  $0.1 \times 0.1 \times 1 \text{ mm}$  程度の大きさで, いびつな形をしていいるため, 高圧下における反射スペクトルを測定することはできなない。

ただし, 今回までに用いた拡散セルは簡便なものだが, 外気を遮断することは困難であるため, アセトニトリルが空気により酸化し水などを生ずる不純物が, 結晶の成長を妨げている可能性がある。これを排除するためには, 溶媒を精製し, 外気を遮断するような拡散

セルを用いる必要がある。

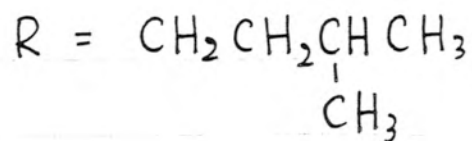
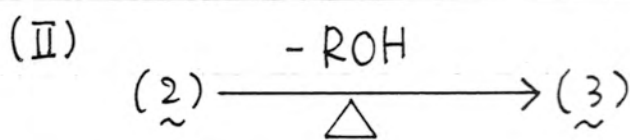
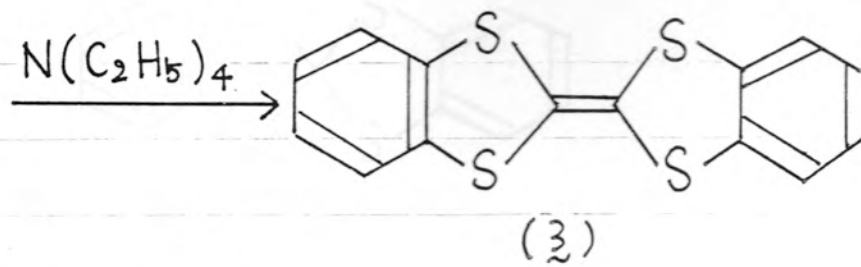
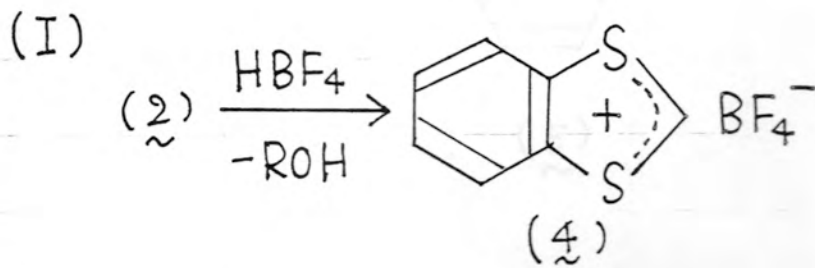
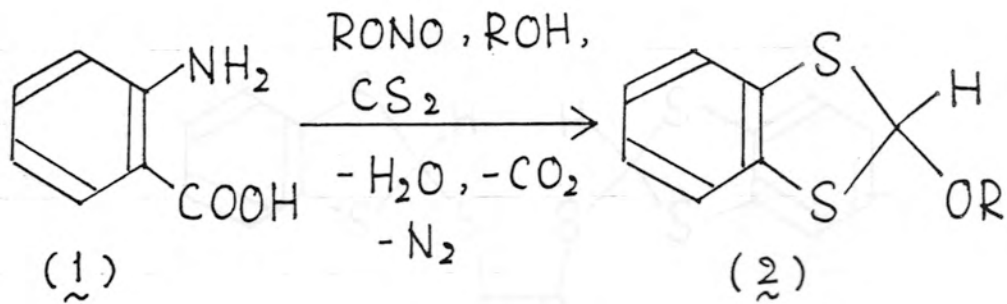


(I)

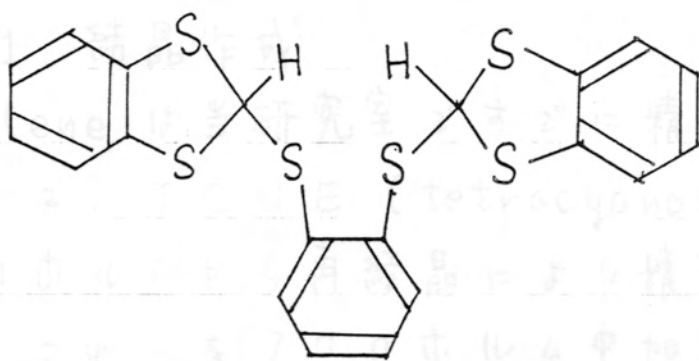


(II)

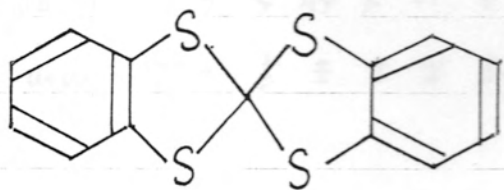




II - 2. Terylene - TGN



(5)



(6)

II - 2.2

1) 大結

上の大結を行う。結晶  
 0.2 x 0.2 cm の板を準備し、  
 材料を 1 皿中に置く。  
 実験方法については、  
 紹介する。また、  
 薄く結晶を生成させるには、DAC に

## II - 2. Perylene - TCNE

### II - 2.1 結晶作成

Perylene は当研究室ですでに精製済のものを用いて、TCNE (tetracyanoethane) はクロロホルムから再結晶により精製をおこなった。これをクロロホルム中加熱混合して粗結晶をつくり、さらにクロロホルムから蒸発法 (濃縮法) により単結晶を作成した。得られた結晶のうち最大のもものは、 $0.3 \times 0.05 \times 6 \text{ mm}$  位の大ききである。

### II - 2.2 実験

#### 1) 方法

上の方法で得られた結晶のうち、およそ  $0.2 \times 0.3 \text{ mm}$  の大ききの薄く結晶を選び、試料として用いた。

実験方法は、Torrance さんの文献 (1) で紹介している方法と同じものである。すなわち、薄く単結晶をルビンの小片とともに DAC に

入水を加圧し、顕微鏡で観察する。こゝで光源はふつうの白熱電球であり、水に対する透過光を見ていることになる。圧力媒体としてはn-Pentanとiso-Pentanの1:1混合溶液を用いた。圧力はルビ一のR<sub>1</sub>蛍光スペクトルのピーク位置を7トから求めた。

## 2) 結果・考察

結果を簡単に次の表に示す。約14 kbarで急激な色の変化が見られる。この圧力はくりかえし測定したところ、加圧していきるときは色が変化した直後の圧力が13~14 kbarであった。なお、この変化は可逆的で、圧力を減らしていきるときは、ちょうど逆の変化をする。

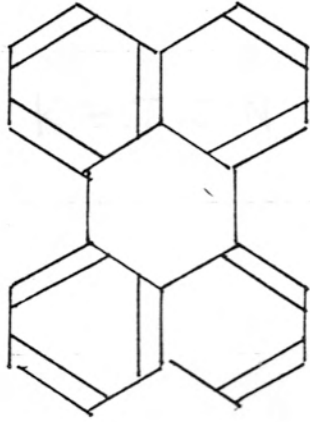
Torranceらの報告によれば、Perylene-TCNEを加圧していきると、緑色ないし黄色から、赤ないし茶色へと徐々に変化し、この変化はおよそ18 kbarからはじまるというところである。今回の実験では、こゝとはまた、全く様子の異なる結果を得ている。しかし、肉

眼での観察からは、あまりは、ミリしたことを言うことはできないのぞ、詳しくは、反射スペクトルの測定をまたなければならぬ。  
 したがってせよ Perylene - TCNE は高圧のもとで興味深い変化を起すのぞあるが、この物質はかなり不安定なぞ、高圧での反射スペクトルを測定するには、特別の工夫をする必要がある。これは今後の課題である。

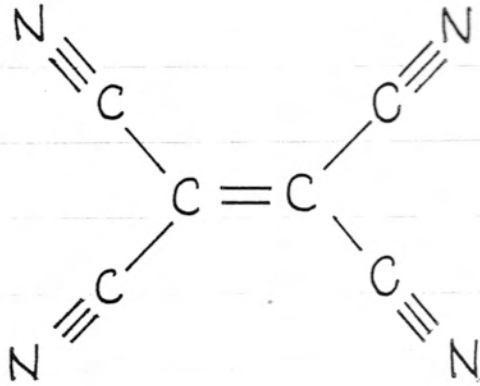
表 II.2 加圧時の色の変化

圧力 / kbar	
0	明るい緑色に見える
2	暗い色になる(以後、徐々に暗くなる)
14	暗い緑色から明るい緑色に、急激に変化する
20	変化なし。
33	やや暗い色になる。
40	さらに暗い色になる。
51	さらに暗くなる。





Perylene



TCNE

### III. K-TCNQの反射スペクトル

TCNQの結晶は、 $2.5 \times 10^{-2}$  cmの厚さを持つ。この結晶の反射スペクトルを測定したところ、 $2.0 \times 10^3$  cm $^{-1}$ 付近に吸収帯が観察された。これはTCNQの分子軌道構造と関係していると考えられる。TCNQの分子軌道構造は、図IIに示す通りである。TCNQの分子軌道構造は、red columnに示す通りである。

TCNQの分子軌道構造は、図IIに示す通りである。TCNQの分子軌道構造は、red columnに示す通りである。TCNQの分子軌道構造は、red columnに示す通りである。TCNQの分子軌道構造は、red columnに示す通りである。

### Ⅲ - 1. 結晶作成

K-TCNQの単結晶は、ヨウ化カリウムとTCNQとから、アセトニトリルを溶媒とする拡散法によ、作成した。結晶が $\phi$ できるまでに、1週間程度の時間を要した。結晶の大きさは代表的なもの $\phi$   $0.1 \times 0.1 \times 5 \text{ mm}$ である。このようにして得た結晶の多くは、中に空洞があり、図Ⅲ.1のような形をし $\phi$ る。

K-TCNQの結晶構造を図Ⅲ.2に示す。<sup>8)</sup>結晶はa軸方向に成長する。このa軸方向に、TCNQ $\phi$  segregated column を形 $\phi$ く、し $\phi$ る。

### Ⅲ - 2. 反射スペクトルの測定

#### 1) 方法

本実験は当研究室の上坂氏によ、開発された。DACを用 $\phi$ る方法によ、行な、た。ガスケットは内径  $0.5 \text{ mm}$ 、厚 $\pm 0.5 \text{ mm}$   $\phi$ 、材質はニッケル系合金の Inconel X750  $\phi$

ある。圧力媒体として、 $n-N^{\circ}$ ニタン、 $iso-N^{\circ}$ ニタンの1:1混合溶液を用いた。試料のKTCNQ単結晶は、断面の大きさが $0.1 \times 0.1$  mmの大きさのものを、 $0.2$  mmの長さにしたものである。圧力測定のために、数十 $\mu$ mの大きさのルビーの小片を、試料とともにDACの中に入れた。

圧力は、反射スペクトル測定の前後に、ルビーの蛍光スペクトルを測定し、 $R_1$ ピーク的位置から求めた。測定誤差は $\pm 1$  kbarの程度であり、反射スペクトル測定前後で圧力の変化は認められなかった。

反射スペクトルは、大気中での測定と、DAC中常圧(0 kbar)、20 kbar、34 kbarの圧力での測定とをおこなった。測定範囲は//a軸方向では $5 \times 10^3$   $cm^{-1}$  から $25 \times 10^3$   $cm^{-1}$ 、 $\perp$ a軸方向では $13.4 \times 10^3$   $cm^{-1}$  から $25 \times 10^3$   $cm^{-1}$  である。対物レンズは20倍のものをを用い、試料面上でのスポットの大きさは、およそ $25 \mu$ mであった。

## 2) 結果

測定結果を図Ⅲ.3, Ⅲ.4に示す。

// a 軸方向にあらわゆる C T 帯には顕著な変化がみらゆる。また, // a の  $17 \sim 18 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  付近に, 高圧で構造があらわゆる<sup>2</sup>いる。

しかし, DAC 中での反射スペクトルは, 試料と圧力媒体との境界面での反射を意味するものであるから, 試料そのものの光学定数の変化をみるためには, 圧力媒体の屈折率をとり入れた解析をおこなう必要がある。

## Ⅲ-3. 反射スペクトルの解析

### Ⅲ-3.1 圧力媒体の屈折率

n-ペンタン, iso-ペンタン 1:1 混合溶液の屈折率は, 0 kbar で 1.32, 62 kbar で 1.68 であると報告<sup>9)</sup>されている。また, 0 kbar から 10 kbar までの圧力下における n-ペンタンの密度が求められている<sup>10)</sup>ので, この範囲での屈折率

を Clausius-Mossotti の式から求めた。こ  
 りから、図 III.5 を得る。この図から、圧力  
 媒体の屈折率を、20 kbar と 34 kbar にお  
 いて 1.52, 1.57 であると見なした。

### III - 3.2 Conductivity スペクトル

#### 1) Curve-fitting

// a 軸方向のスペクトルについて、  
 Lorentz 型関数を用いて、最小二乗法による  
 curve-fitting をおこない、conductivity ス  
 ペクトルを求めた。この計算には、当研究室  
 で開発されたプログラムを用いた。

この方法は複素誘電率を次のような式で表  
 す。

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j \omega} \quad (1)$$

$\epsilon_{\infty}$ ,  $\omega_j$ ,  $S_j$ ,  $\Gamma_j$  がパラメータである。

この方法によ、2 得た conductivity ス  
 ペクトルを図 III.6, III.7 に示す。

この方法は、いくつかの Lorentz 双極子による分散を仮定するものがあるが、最適化されたパラメータにもかなり任意性が含まれる可能性がある。端的には、振動子の数を多くすれば（パラメータを増やせば）、実験との一致の具合はよくなるが、この結果得らるるパラメータの値は一意的なものとはなくなってしまうという状況がおこる。

## 2) Kramers - Krönig 法

Ahrenkiel の方法<sup>11)</sup>を用いて計算をおこなった。反射係数と圧力媒体との境界面でおこるのど、Kramers - Krönig の関係はつき<sup>12)</sup>の式のようになる。

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} + \left[ \pi - 2 \arctan \frac{\beta}{\omega} \right] \quad (2)$$

ここで  $\theta$  は振幅反射率の位相、 $\omega$  は波数、 $R$  は反射率、 $\beta$  は、 $\ln(\omega)$  を試料の複素屈折率、

$n_m$  を圧力媒体の屈折率としたとき,

$$\operatorname{Im}(i\beta) - n_m = 0 \quad (3)$$

となるような正の量がある。

Ahrenkiel の方法では波数  $\omega_0$  における位相  $\theta_0$  が既知であるとすると、(2) と同様は

$$\begin{aligned} \theta_0 = & -\frac{2\omega_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{Im} R(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega_0^2} \\ & + \left[ \pi - 2 \arctan \frac{\beta}{\omega_0} \right] \quad (4) \end{aligned}$$

となり、(2) と (4) とより

$$\begin{aligned} \theta(\omega) = & \frac{\omega}{\omega_0} \theta_0 + \frac{\omega(\omega_0^2 - \omega^2)}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{Im} R(\omega') d\omega'}{(\omega'^2 - \omega_0^2)(\omega'^2 - \omega^2)} \\ & + \pi \left( 1 - \frac{\omega}{\omega_0} \right) - 2 \left( \arctan \frac{\beta}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_0} \arctan \frac{\beta}{\omega_0} \right) \\ & \dots \dots (5) \end{aligned}$$

を得る。

実際の計算には当研究室ですでに開発された  
2 いたプログラムに、若干の変更を加えたもの  
を用いた。



$\theta_0$  の値と  $\lambda z$  は,  $5.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  の点で,  
 curve-fitting の結果求めらる値を用いた。  
 ふつう大気中で反射スペクトルの測定をおこなうときは,  $\beta$  を無限大と見なせることか  
 ら,  $z$  いるが, DAC 中での測定では, 屈折率  
 が 1 より大きい圧力媒体との境界における反  
 射があるから,  $\beta$  は有限の値をとると考  
 えらる。この  $\beta$  の値は本来未知の量であ  
 るが, 今回の実験では, 常圧において DAC  
 中の測定とともに大気中の測定をおこな  
 うことになり, この二つの場合で試料の光  
 学定数は同じだと考えらる。この  $\beta$  がどの  
 程度の値をとるか, この場合について調  
 べることにした。  $\beta$  を変化させたとき, DAC  
 中の kbar の測定結果から計算される conduc-  
 tivity スペクトルがどのように変化するかを,  
 図 III.8 に示す。図に示してあるのは,  $\beta = \infty$   
 ,  $15 \times 10^3$  ,  $10 \times 10^3$  ,  $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  の場合  
 で, また, 大気中の測定 ( $\beta = \infty$ ) から計算  
 されるスペクトルも, とともに描いてある。

こゝらと比較すると、 $\beta$ が小さい値のときは計算の結果得らるるスペクトルの形状に大きな変化があらわゆるが、大気中での測定結果から得らるるスペクトルとの一致が良いのには、むしろ $\beta$ がかなり大きい場合であることがわゆる。

高圧では圧力媒体の屈折率が大きくなり、 $\Omega(\omega)$ は $\omega$ 平面の虚軸上で単調減少であるから、 $\beta$ は、より小さい値になると考えらる。しかし、今回の解析では、20,34 kbarのいずれにおいても $\beta$ を無限大であると見なして計算をおこなった。

このようにして得た//a軸方向の conductivity スペクトルを、0, 20, 34 kbar の各圧力について、図III.9に示す。

### Ⅲ - 4 . 考察

この実験で求められた conductivity スペクトルを見る限りでは、高圧で C T 帯の高波数側の肩が大きくなるといふことは断言することはできないが、すくなくとも否定的な結果ではないと考えらる。

// a 軸方向にあらわゆる  $17 \sim 18 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  のピークは、高圧で明らかになり大きくなるといふ。TCNQ<sup>-</sup>の分子内吸収のピークは遷移モメントを分子平面と平行な方向にもつので、これが // a 軸方向に混じるといふとすれば、高圧で構造が変化してるといふことの説明できる。しかし、高圧で分子面が結晶軸に対し傾いていくという変化によるものだとすれば、単純に考えれば、⊥ a 軸方向にあらわゆるピークの大きさは逆に減少するはずであり、図Ⅲ.7の結果とはくいちがうといふ。分子内励起状態と他の状態との相互作用による強度が変化してるといふ可能性もある

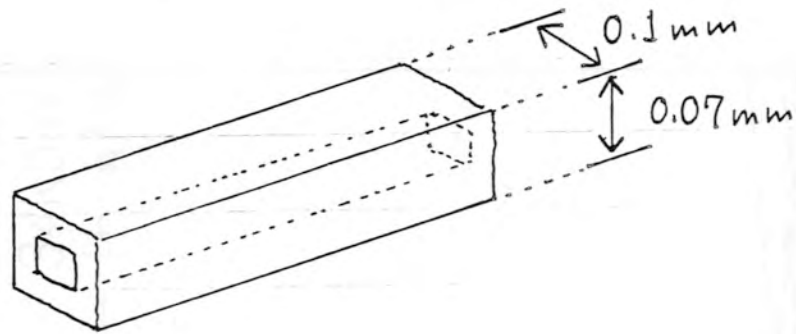
が、いざゆにせよ議論が複雑にならざるを得ない。

高压下における反射スペクトルの測定において、もっとも問題となるのは、信頼しうる反射率の絶対値が得らぬかどうかというところである。今回レファレンス面として用いた銀の蒸着面は、50 kbar近くまで加圧したときには自に見えて歪みが生じ、この面からの反射光強度も大きく減少していった。34 kbarまでの圧力ではさほど自立した変化は見られなかったが、とくに高波数の領域では、高压で銀の反射率が、圧力媒体の影響を除いても低下している可能性がある。

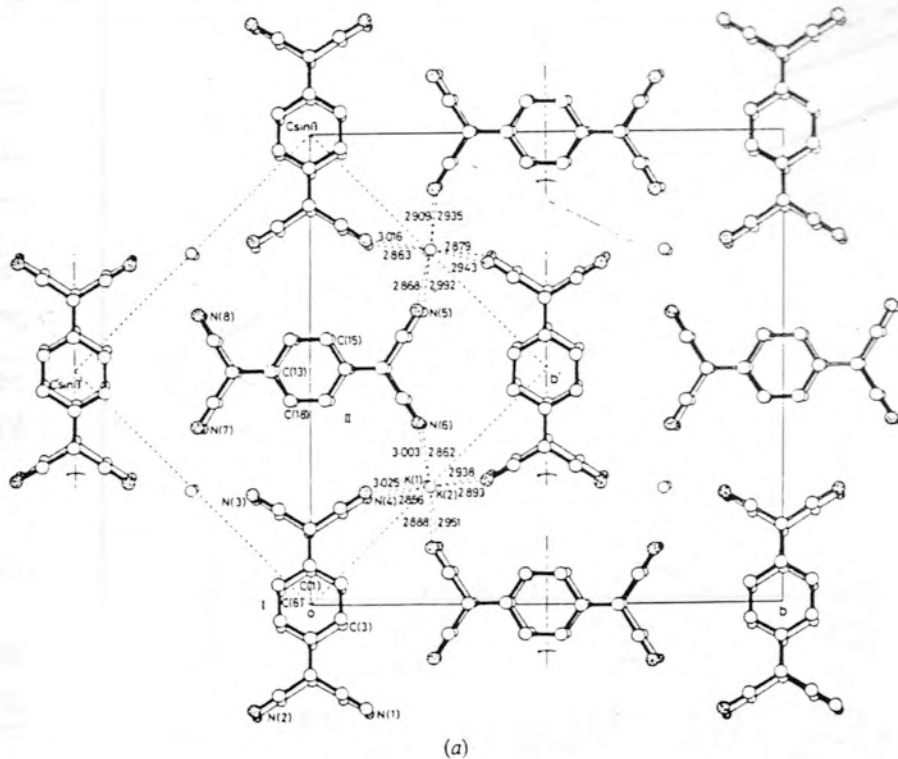
Ⅲ-2, 3 が見たように、圧力媒体の屈折率が、反射スペクトルの大まかおよび形状に、直接的な影響を与えている。したがって、この取り扱いには十分注意する必要がある。たとえば、圧力媒体の屈折率は同じ圧力でも温度によつてかなり変化すると考えらるるので、屈折率の圧力依存性をみるときには、温度の系

件を明確にすべきである。本実験では、数少ないデータをもとに、かなり粗い近似をおこなう、2圧力媒体の屈折率を求めようのであるが、これが解析の際の誤差の要因となりうる。圧力媒体の屈折率を正確に求め、正しく解析に取り入れることこそ、今後の重要な課題である。

図Ⅲ.1 結晶の外形



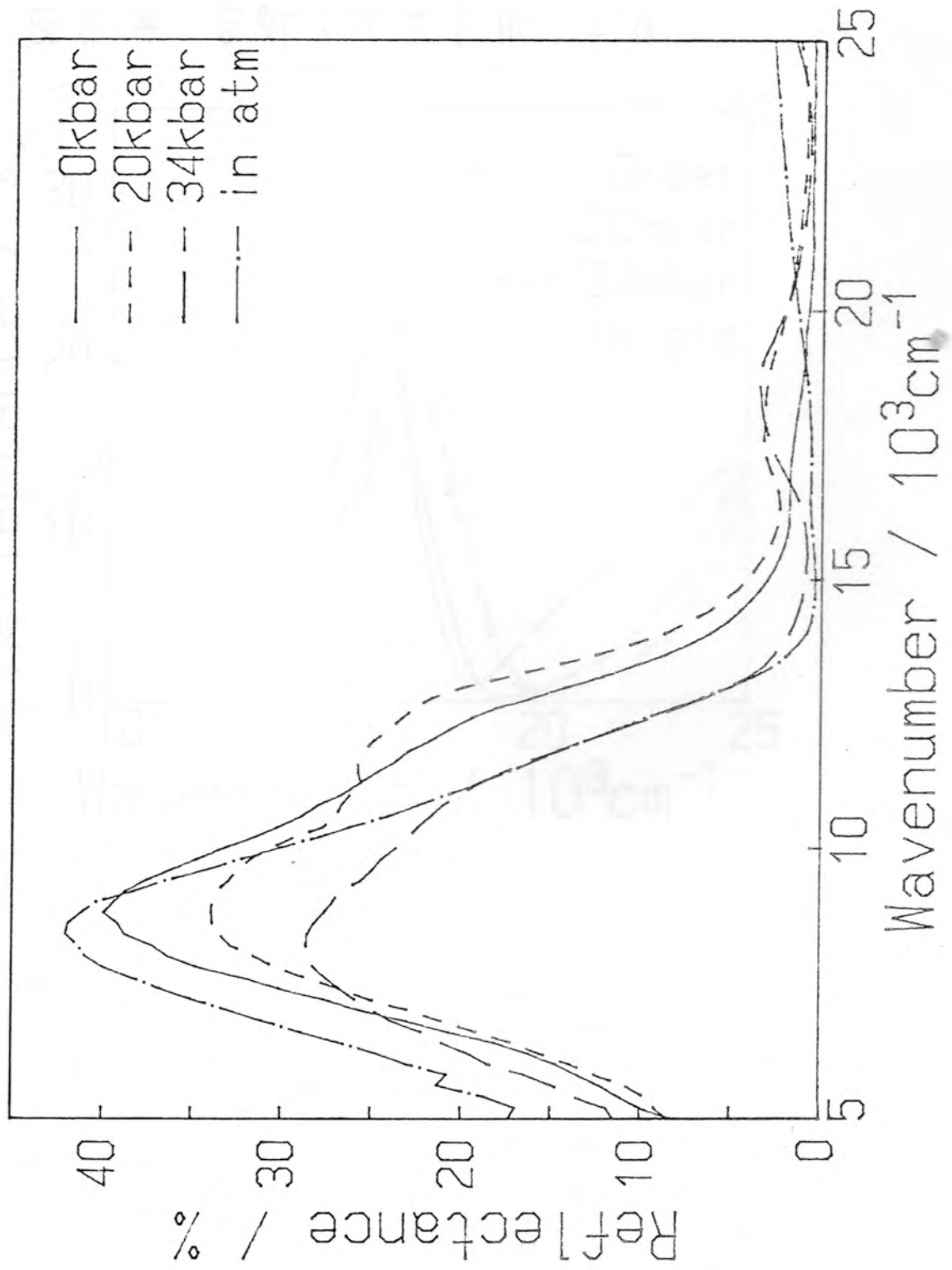
図Ⅲ.2 K-TCNQ 結晶構造<sup>8)</sup>



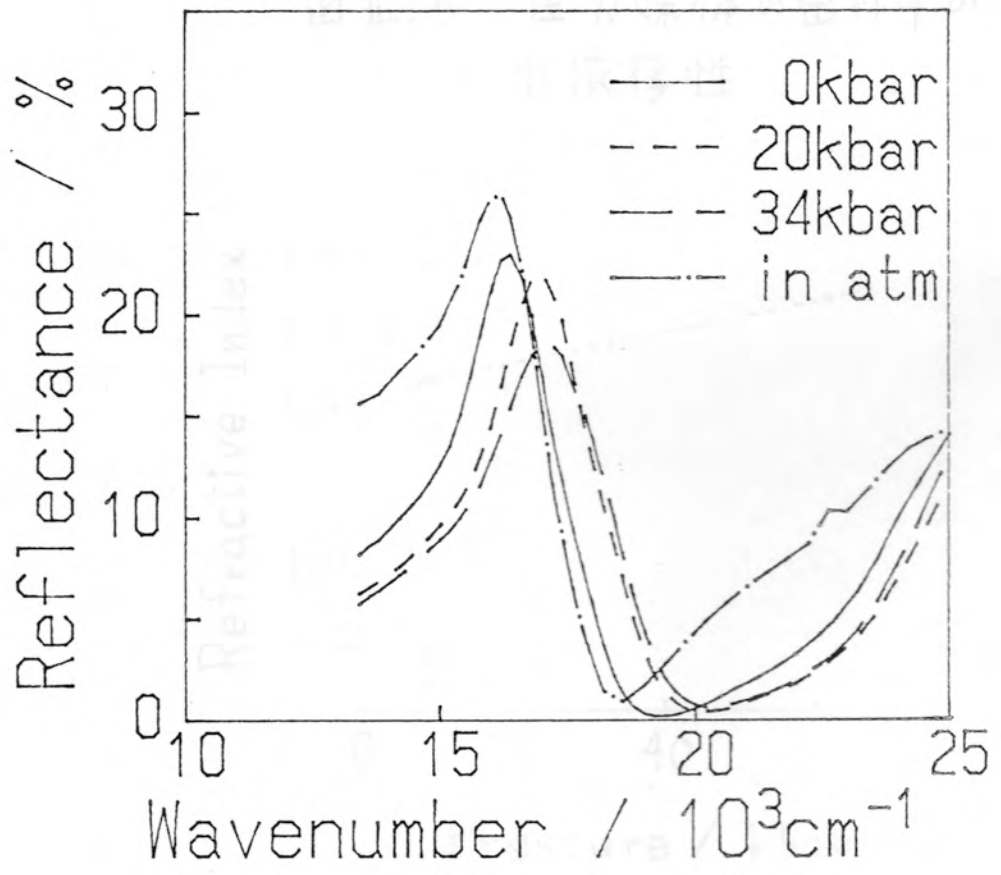
Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$
$a$	7.0835 (7) Å
$b$	17.773 (3)
$c$	17.859 (4)
$\beta$	94.95 (1)°
$U$	2239.9 (6) Å <sup>3</sup>
$Z$	8
$D_m$	1.442 g cm <sup>-3</sup>
$D_x$	1.443 g cm <sup>-3</sup>

Structures viewed along the  $a$  axis. (a) Low-temperature phase. The  $b$  and  $c$  axes of the high-temperature modification are drawn as broken lines.

図Ⅱ.3 反射スペクトル // a

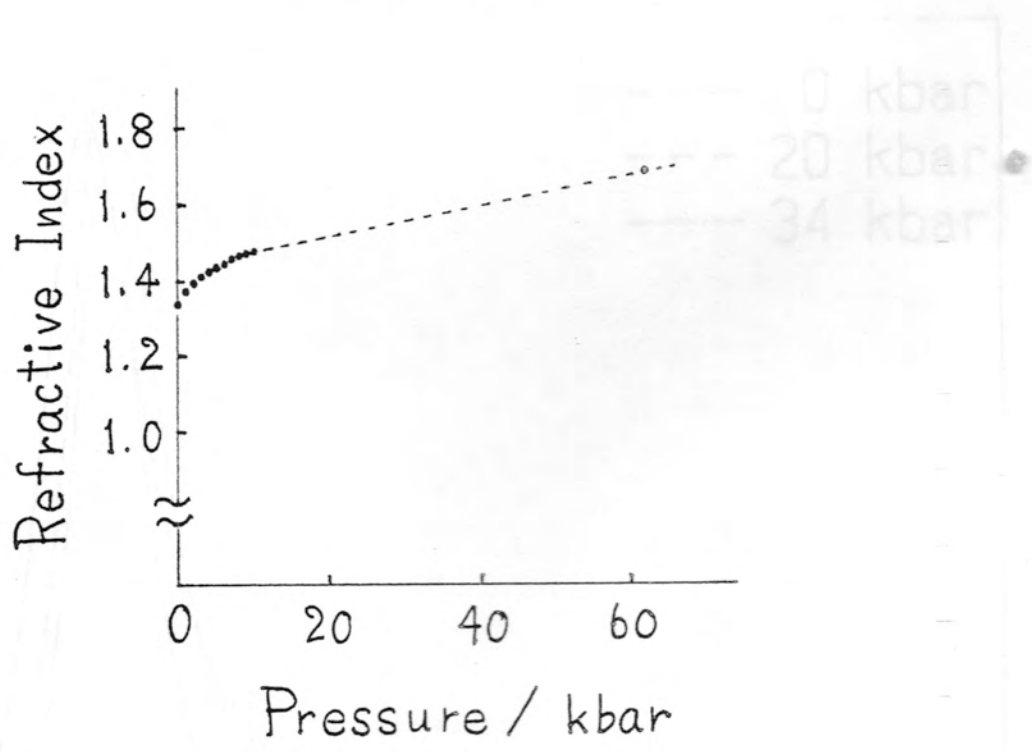


図Ⅲ.4 反射スペクトル  $\perp a$





図Ⅳ.5 圧力媒体の屈折率の  
圧力依存性







圖Ⅳ.8  $\beta$  にもなる計算結果の変化 (常圧)  
(Kramers - Krönig 法)

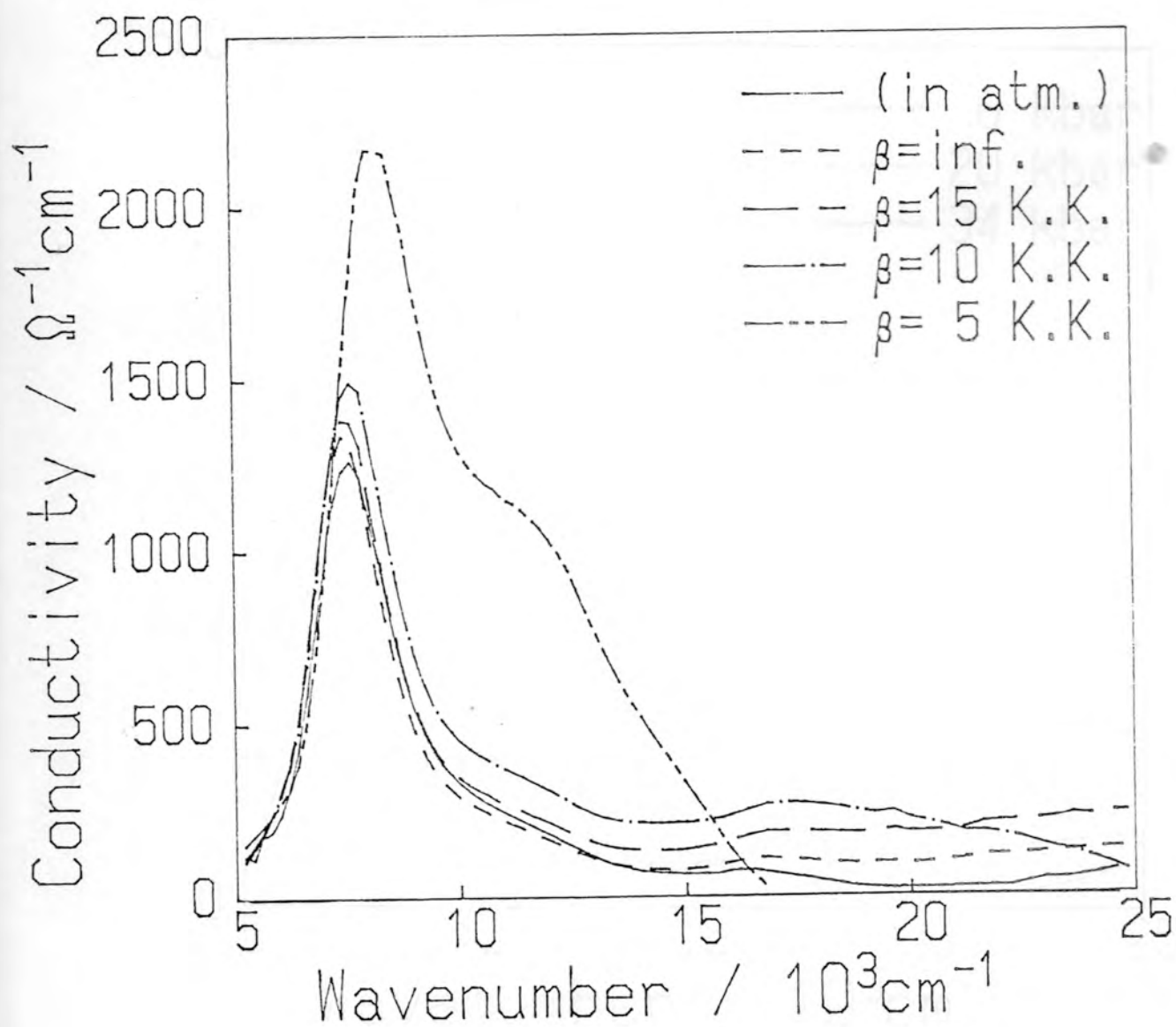
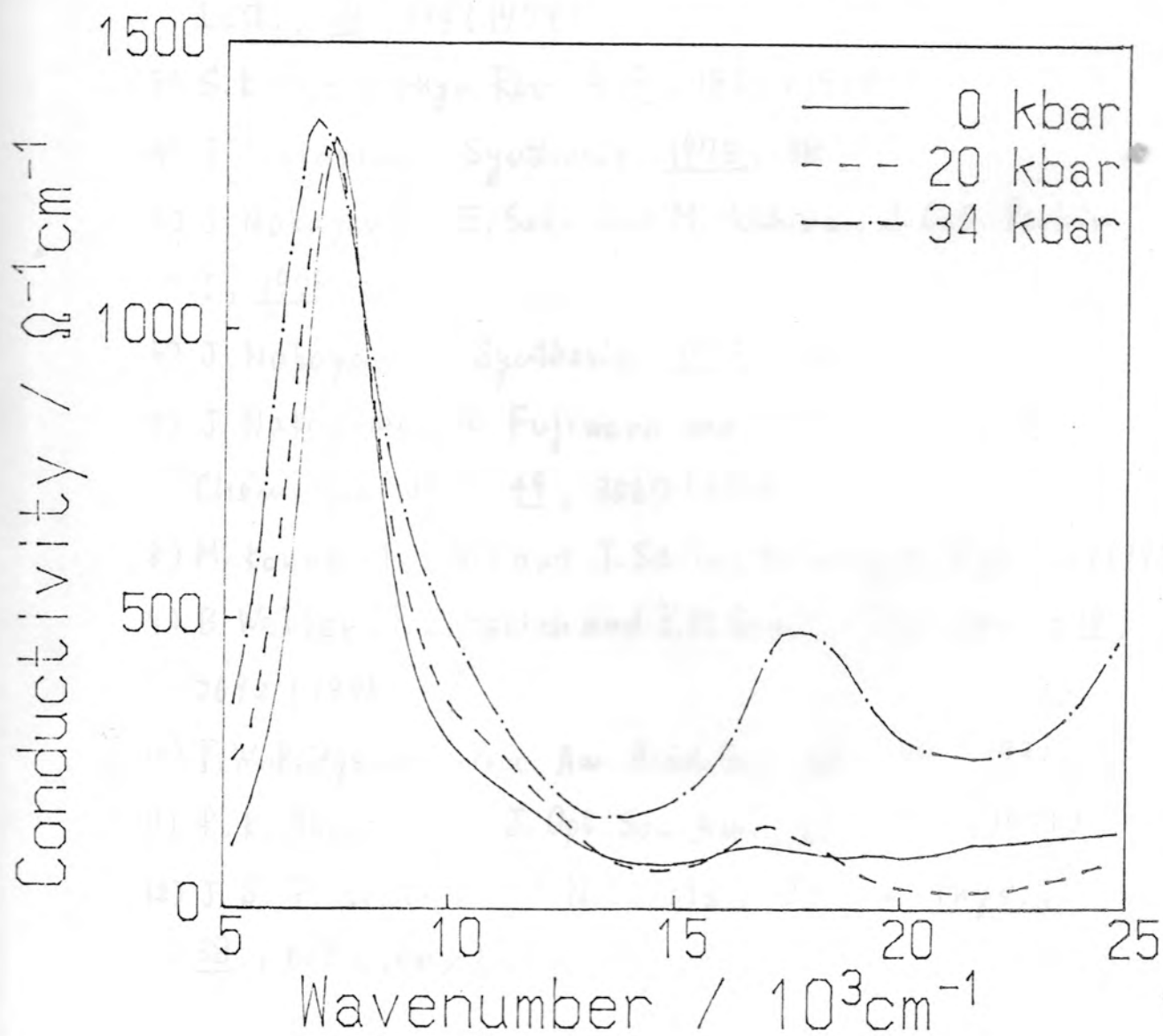


図 III.9 Conductivity スペクトル // a  
(Kramers - Krönig 法)



## IV. 参考文献

- 1) J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, 46, 253 (1981)
- 2) K. Yakushi, T. Kusaka and H. Kuroda, *Chem. Phys. Lett.*, 68, 139 (1979)
- 3) S. K. Lyo, *Phys. Rev. B* 18, 1854 (1978)
- 4) J. Nakayama, *Synthesis*, 1975, 38
- 5) J. Nakayama, E. Seki and M. Hoshino, *J. C. S. Perkin I*, 1978, 468
- 6) J. Nakayama, *Synthesis*, 1975, 168
- 7) J. Nakayama, K. Fujiwara and M. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 3567 (1976)
- 8) M. Konno, T. Ishii and Y. Saito, *Acta Cryst. B* 33, 763 (1977)
- 9) B. Welber, P. E. Seiden and P. M. Grant, *Phys. Rev. B* 18, 2692 (1978)
- 10) P. W. Bridgeman, *Proc. Am. Acad. Sci.* 66, 198 (1931)
- 11) R. K. Ahrenkiel, *J. Opt. Soc. Am.*, 61, 1651 (1971)
- 12) J. S. Plaskett and P. N. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 38, 612 (1963)

## V. 謝辞

本研究をおこなう機会を与えて下さり、御指導をたまひりました黒田晴雄教授に深く感謝いたします。また、初步的な質問にも快く答えて下さり、研究の方向づけをすすめるうえで貴重な助言をして下さり、佐薬師助教授に深く感謝致します。

上坂氏には、結晶作成にはいまり測定、解析に到るまで面倒を見てください。荒谷氏にはDBTTFの合成において直接指導していただきました。両氏に深く感謝いたします。

また元素分析室の関修子氏に感謝致します。

最後に、研究をおこなう間終始励まして下さり、佐黒田研究室の皆様は深く感謝の意を表して、本論文のしめくくりとしたらと思っております。