

3A14

有機導体 α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄(M=K, NH₄)の低温下の赤外・ラマン測定
(東工芸大工*, 分子研**) ○比江島俊浩*・山田栄彰*・売市幹大**・薬師久弥**

[緒言]

有機導体 α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄(M=K, NH₄)は、格子定数の近い同系の結晶構造を有しているにもかかわらず、両者の低温下の電子物性は大きく異なる。たとえば常圧下の NH₄ 塩が約 0.8K で超伝導転移を示すのに対して、K 塩では CDW 転移や電荷密度ゆらぎが示唆されている。今回、我々は低温下の赤外・ラマン測定から NH₄ 塩が約 7 K の低温まで結晶の対称中心を保持しているのに対して、K 塩では 150K 近傍で対称性の破れに起因するスペクトルの分裂を誘起することを見出したので報告する。

[実験]

α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄(M=K, NH₄) (以下、K 及び NH₄ 塩) はいずれも既報に従って 2 μ A の定電流電解法から合成を行なった。低温下の偏光赤外反射測定は 4K クローズドクライオスタット (Advanced Research System Inc. Displex Cryocooler DE-204SF) を備え付けて赤外分光光度計 (Nicolet 4700&Continuum) を用いて行なった。また低温下のラマン測定には Renishaw Ramanscope System 1000 を用いた後方散乱法から測定を行った。

[結果と考察]

K 及び NH₄ 塩のラマンスペクトルの温度依存性を図 1 に示す。室温近傍では ET 分子の環 C=C 結合の全対称伸縮振動 ($a_g v_2$) に帰属されるシグナルが 1490cm⁻¹(B)と 1510cm⁻¹(A,A')に観測された。 $a_g v_2$ モードの振動数は ET 分子の電荷量(ρ)と $\omega_2(\rho) = 1567 + 120(1 - \rho)$ の直線関係にあることが知られている。各シグナルの振動数から見積もった ET 分子の電荷量(ρ)は、各々+0.6e と+0.4e に相当する。温度を下げると約 175K で両者の塩ともに 1495 c m⁻¹ 近傍に新しいシグナル (C)が観測され始め、温度の低下に伴ってその強度を増加させた。上式から、シグナル(C)に相当する電荷量は+0.5e と

見積もられる。図 2 に示すように α -MHg 塩の結晶構造は、単位格子に 3つの異なる BEDT-TTF (以下 ET) 分子が 4分子含まれている。低温下のラマンスペクトルに観測された 3本の $a_g v_2$ モードのシグナルは各々単位格子に含まれる異なる 3種類の ET 分子に相当するものと考えられる。一方、図 3 に伝導面に垂直 ($//b$) に偏光させた赤外反射データの Kramers-Kronig 変換から得

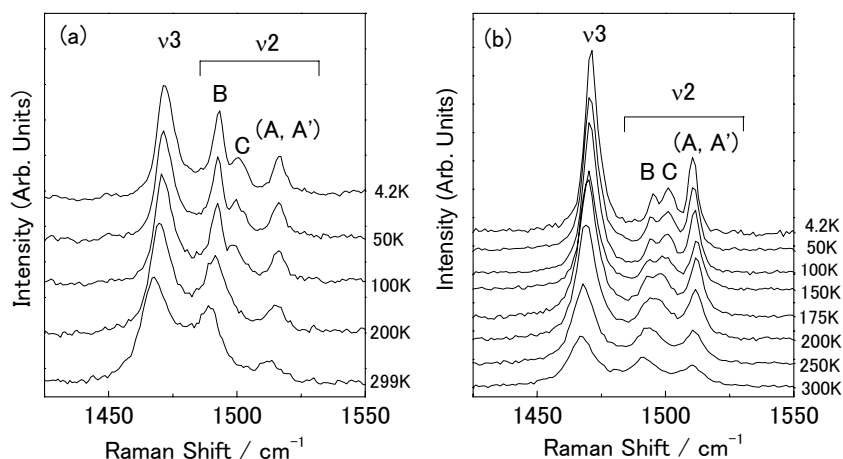


Fig.1 Temperature dependence of Raman spectra for (a) K and (b) NH₄ salts

見積もられる。図 2 に示すように α -MHg 塩の結晶構造は、単位格子に 3つの異なる BEDT-TTF (以下 ET) 分子が 4分子含まれている。低温下のラマンスペクトルに観測された 3本の $a_g v_2$ モードのシグナルは各々単位格子に含まれる異なる 3種類の ET 分子に相当するものと考えられる。

一方、図 3 に伝導面に垂直 ($//b$) に偏光させた赤外反射データの Kramers-Kronig 変換から得

られた光学伝導度スペクトルの温度依存性を示す。1470 cm^{-1} 近傍に観測されるシグナルは、ET分子の環 C=C 結合の逆対称伸縮振動 ($b_{1u}v_{27}$) に帰属され、その振動数も a_gv_2 モードと同様に ET 分子の電荷量 (ρ) と、 $\omega_{27}(\rho) = 1398 + 140(1 - \rho)$ の直線関係が知られている。

室温近傍では K 及び NH_4 塩とも $b_{1u}v_{27}$ モードのシグナルはいずれも 1450 cm^{-1} (B) と 1480 cm^{-1} (A,A') に観測され、上記の式に当てはめると各々 +0.6e と +0.4e の電荷を有する 2 つの ET サイトの存在を示している。温度を下げていくと、K 及び NH_4 塩はともに約 200K で 1463 cm^{-1} 近傍に新しいシグナル(C)が出現し、そのピーク強度を増加させた。シグナル C のピーク位置から見積もられる ET 分子の電荷量はおよそ 0.5 $_4$ に相当する。 NH_4 塩の場合、一価カチオンの NH_4^+ イオンの変格振動

(1405 cm^{-1}) と ET 分子の両端エチレン基の C-H 伸縮振動の強度(3080 cm^{-1})がそれぞれ 125K と 100K 以下の温度域で急激に増加した。これらの振動モードの強度の増大は、 NH_4^+ イオンの回転運動と CH_2 基の分子運動の低下に起因するものと考えられる。さらに 7.3K まで温度を低下させても NH_4 塩の伝導度スペクトルには形状に変化が見られなかった。これらの伝導度スペクトルの温度依存性は、先

に示したラマンスペクトルの温度依存性と非常によい相関があるものと考えられる。

一方、K 塩の伝導度スペクトルは、150K 近傍で 1470 cm^{-1} 近傍に $b_{1u}v_{27}$ モードの新しいシグナル(A')

が分離して観測され始め、その強度をわずかに増加させながら低波数シフトを示した。新しく観測したシグナル(A')の振動数から見積もった ET 分子の電荷量は約 0.47 に相当する。表 1 にラマン及び赤外測定から算出した各サイトの電荷量の比較を行なうと、A'の電荷を除くと両者は非常によく一致している。新しいピークの出現は単位格子の中に存在する等価な A と A'の ET 分子の非等価性—すなわち A と A'の間に存在する反転対称中心の破れが生じていることと考えられる。

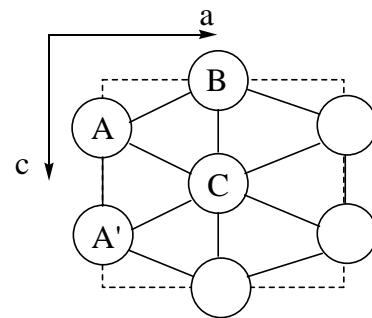


Fig.2 Schematic structure of the α -MHg salt, consisting of ET cationic molecules

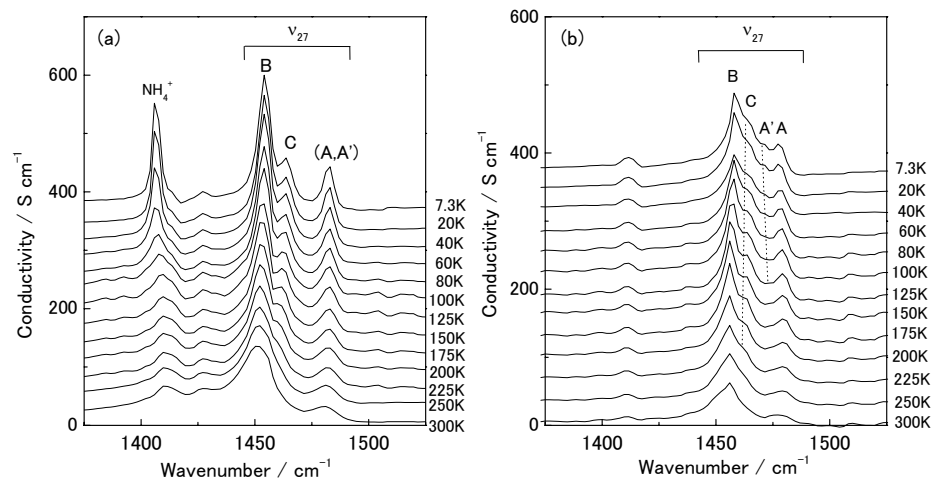


Fig.3 Variation of conductivity spectra as a function of temperature for (a) K and (b) NH_4 salts.

Table 1 Molecular charge (ρ) estimated from the peak position of (a) $b_{1u}v_{27}$ (7.3K) and (b) a_gv_2 modes (4.2K) at each site in unit cell.

	A	A'	B	C
NH_4	0.40 ^a (0.42) ^b	0.40 ^a (0.42) ^b	0.55 ^a (0.55) ^b	0.61 ^a (0.60) ^b
K	0.43 ^a (0.47) ^b	0.47 ^a (0.47) ^b	0.53 ^a (0.55) ^b	0.57 ^a (0.60) ^b