

## $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I の赤外・ラマンスペクトル

(阪大院・理\*, 分子研\*\*) ○松下幸一郎\*, 山本貴\*, 中澤康浩\*, 売市幹大\*\*, 薬師久弥\*\*

**【序】** 二量体化が弱い分子性導体では、電荷整列・電荷揺らぎがしばしば観測されている。その一方で、二量体化が顕著で「モット系」と呼ばれる分子性導体では、電荷揺らぎはほとんど観測されていない。

後者に属する  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I の電気抵抗は、常圧では弱い絶縁体的挙動を示し、1.4 kbarの圧力をかけると超伝導になる[1]。また、図1に示すように、この物質は、 $\kappa$ -型 BEDT-TTF 塩の中では二量体化の度合いは弱く[2][3]、二量体間の相互作用は強いと考えられる。

この特性を  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の統一相図に照らし合わせると、表題物質は金属的であることになる。ところが、実際の伝導挙動とは必ずしも合致しない。そこで、統一相図内（モット系）では重要であるスピンだけでなく、電荷についても検討する必要がある。

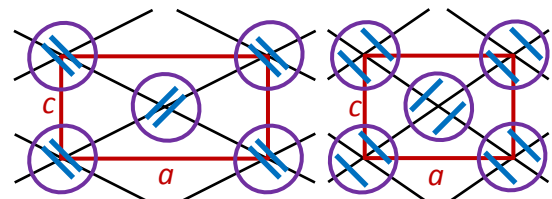


図1  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X の結晶構造。左から右へ変化すると、二量体化が弱くなり、二量体間相互作用が強くなる(これは、X=Cl, Br, I の変化に対応する)。

**【実験】** 電荷の様相を調べるには、振動分光学的手法が有用である。そこで、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I を、赤外反射分光法及びラマン分光法(後方散乱)によって測定した。結晶の大きさは1 mm × 1 mm × 0.2 mm程度であるため、顕微分光法にて行った。

赤外反射スペクトルでは、伝導面内方向(*a* 軸及び*c* 軸)と面間方向(*b* 軸)に偏光した光を照射した。中赤外領域ではビームスプリッタに KBr を用い、積算回数は512 scansまたは1024 scans、波数分解能は4 cm<sup>-1</sup>とした。近赤外領域ではビームスプリッタに CaF<sub>2</sub> を用い、積算回数は256 scansまたは512 scans、波数分解能は32 cm<sup>-1</sup>とした。近赤外領域を測定したのは、Kramers-Kronig 変換により光学伝導度スペクトルを求めるためである。

ラマン分光では、面間(*b* 軸)偏光のレーザー光を照射し、無偏光の散乱光を集めた。レーザーの波長は785 nm, 633 nm, 532 nmとし、入射光強度は60 μW以下となるようにした。波数分解能は2 cm<sup>-1</sup>とした。

低温での測定を行うため、フロー式クライオスタットを用いた。赤外では窓剤に KBr を使用し、ラマンでは石英を使用した。冷却速度は1 K/min以下を保った。

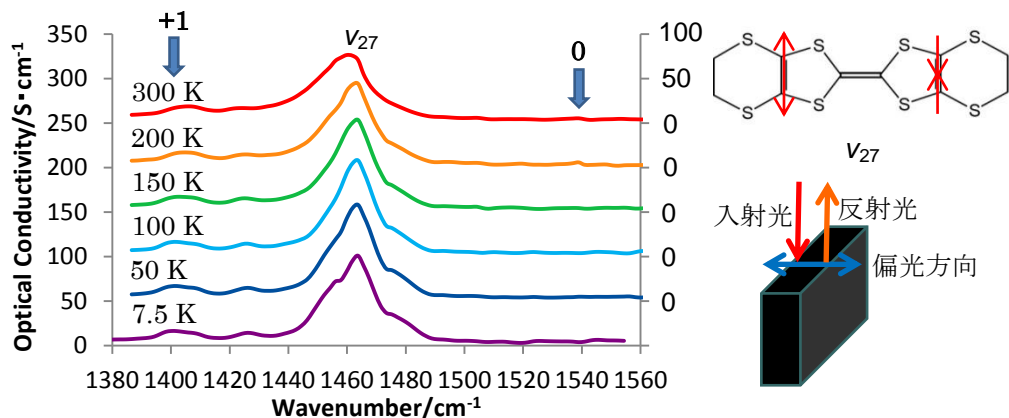


図2 面間(*b* 軸)偏光の  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I の光学伝導度スペクトル。スペクトルは、異なる温度ごとにオフセットしてあり、電荷が0価と+1価に相当する波数を矢印で表示してある。なお、低温になるにつれてピークの重心が高波数側へシフトしているのは熱収縮のためであり、電荷の影響ではない。

**【結果】** 図2に、面間偏光の赤外反射スペクトルから得られた光学伝導度を示す。1460 cm<sup>-1</sup>付近に見える幅広いピークは最も電荷に鋭敏な  $\nu_{27}$  であり、その波数は電荷と単純比例の関係にある。ピーク重心は+0.5価相当に位置する。ところが、室温から既にピークの線幅が20 cm<sup>-1</sup>程度あり、これは金属的物質に比べ広いだけでなく、超伝導転移をする  $\beta''$ -型 BEDT-TTF 塩よりも広い。特に低温では肩まで伴っている。これらの現象は、電荷が動的に不均一であることを示唆している。

図3(a)にラマンスペクトルを示す。1475 cm<sup>-1</sup>付近には  $\nu_3$  が、1500 cm<sup>-1</sup>付近には  $\nu_2$  が観測される。比較的電荷に鋭敏な  $\nu_2$  は、 $\nu_{27}$  と同様に線幅が広い。このピークの半値幅の温度依存性について、4種類の  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X 塩 (X=Cl, Br, d-I, h-I) で比較を行った (図3(b))。ここで、d-I は全重水素置換体を示し、h-I は無置換体を示す。h-I は低温で最も線幅が広く、最も電荷が不均一になっているという結果を得た。

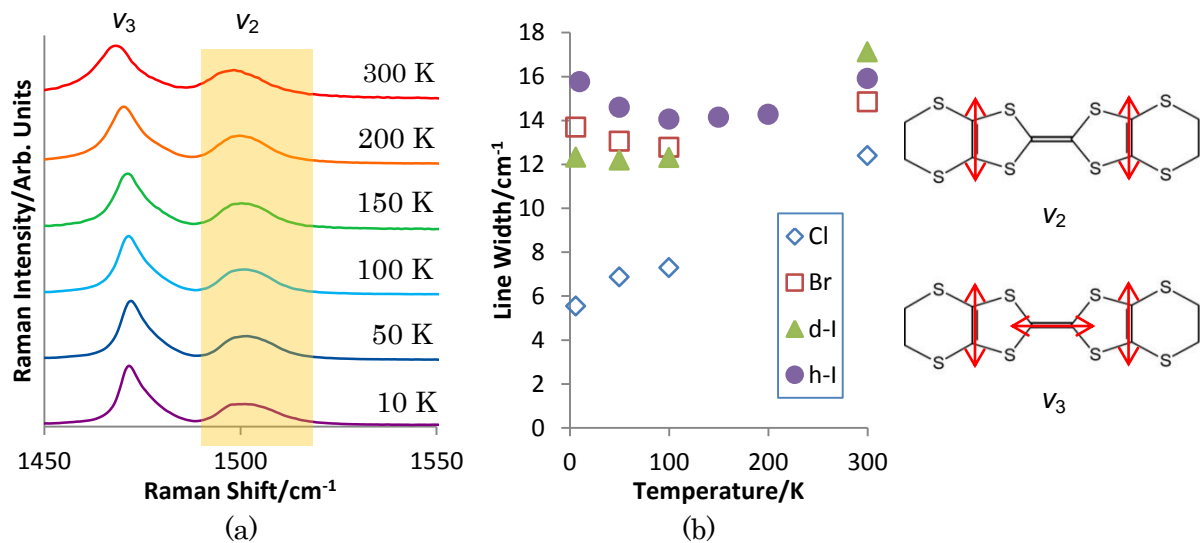


図3 (a)  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I のラマンスペクトル。(b)  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X (X=Cl, Br, d-I, h-I) における  $\nu_2$  の線幅の温度依存性。

**【考察】** 実験結果は、(モット系に属さない)  $\beta''$ -型 BEDT-TTF 塩等から得られた、電荷整列と電荷揺らぎの原理に即した考察が可能である。本来、(二量体内の) 最近接クーロン力  $V$  が強いだけでは、電荷の配置に任意性 (二量体の左右どちらに電荷が偏るか? という任意性) が残る。ところが、何らかの相互作用が追加されることで、電荷の配置の任意性が失われて (左右どちらか一方に滞在する時間が長くなって) きて、電荷が揺らぐようになる。h-I は図1の右側に相当するので、二量体間相互作用が大きくなることで電荷が揺らいだものと考えられる。この解釈は、二量体内及び二量体間の相互作用の影響を受ける  $\nu_3$  モードの挙動と矛盾がないと考えられる (詳細は当日発表予定である)。また、磁化率については現在測定中である。

#### 【参考文献】

- [1] M. A. Tanatar *et al.*, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 064516
- [2] U. Geiser *et al.*, *Physica C* **174** (1991) 475
- [3] T. Mori *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72** (1999) 179