

圧力下超伝導体  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> の電荷整列状態の観測  
 (大阪大学大学院理学研究科化学専攻) 大西功二, 山本貴, 中澤康浩

Observation of charge ordered state in pressure induced superconductor  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>  
 (Graduate School of Science, Osaka University)

Koji Onishi, Takashi Yamamoto, Yasuhiro Nakazawa

【序】 $\beta$ "-ET 塩のような二量化が弱く反強磁性転移が観測されない系において、電荷揺らぎが超伝導転移を媒介するという理論による予想が報告されている。確かに  $\beta$ "-ET 塩の温度-圧力相図において、超伝導相の近傍では電荷揺らぎが観測される。一方で、強い二量化を示す物質でも、電荷揺らぎが示唆される結果が報告されている。例えば、triclinic-EtMe<sub>3</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> や  $\beta$ -(meso-DMET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は、常圧で電荷整列を示し、しかも、後者は圧力下超伝導体である。弱圧超伝導体である monoclinic-EtMe<sub>3</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の分子内振動の測定結果によると、常圧でも電荷揺らぎに近い挙動を示すと考えられる。従って、二量化を示す物質でも、電荷の揺らぎを検討する必要がある。

そこで我々は、最も標準的な分子性固体である ET 塩に関して、二量化と電荷整列の関係や、二量化と電荷揺らぎの関係を検討する研究を始めた。一連の ET 塩の中には格子定数が僅かに異なる物質が数多く存在しているので、これらの系は分子間相互作用と電荷整列・電荷揺らぎの関連性を議論するのに適したモデル系であることが知られている。 $\beta$  型の構造を持つ ET 塩はある程度の二量化構造を示し、その中でも  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> は古くから知られている圧力下超伝導体 ( $T_c = 2$  K, 4 kbar) である。常圧では 81 K で非磁性絶縁体になる。この伝導挙動は  $\beta$ "-ET 塩との類推から電荷整列状態であることが示唆される。ET 分子は、図 1 に示したように C=C 結合由来の 3 種類の分子内振動が存在する。 $\nu_2$  と  $\nu_{27}$  は個々の分子の時間平均電荷量に敏感であるが、 $\nu_3$  は中性的・イオンの分子の配置に敏感である。そこで、本発表ではラマン分光法による  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> の電荷整列に関する報告をする。

【実験】  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> の単結晶は電解合成により得た。 $\beta$ "-(ET)<sub>3</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> などの他の相とは結晶の外的な形状が異なって育成される。X 線回折の結果も両者で異なる。ラマンスペクトルの測定に用いたレーザーは 488 nm、532 nm、633 nm と 785 nm の 4 種である。レーザーを結晶の最大面 (伝導面) に照射した実験と側面 (分子長軸を含む面) に照射した実験を行った。レーザー強度は 100  $\mu$ W 以下になるようにした。測定は全て常圧で行った。金属-絶縁体転移温度より充分低い 30 K では、4 種類のレーザーと 2 つの偏光 (照射) 方向の組み合わせを全て試した。また、633 nm, 785 nm のレーザーを用いて金属-絶縁体転移前後での変化を観測した。

【結果】 図 2 に示したのは 633 nm のレーザーの偏光方向を分子長軸方向に合わせて照射した時のラマンスペクトルの温度依存性である。低温になるにつれて  $\nu_{3A}$  以外の弱いピーク (点線) が出

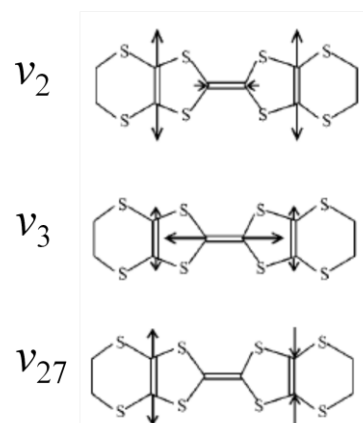


図 1. ET 分子の 3 種類の C=C 伸縮振動

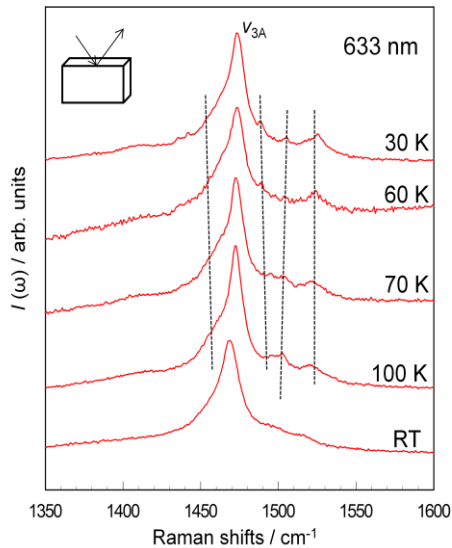


図 2. 633 nm レーザーによるラマンスペクトルの温度依存性

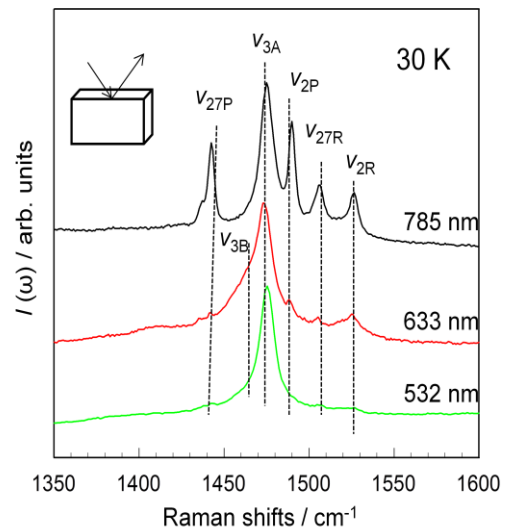


図 3. 30 K でのラマンスペクトル。結晶側面にレーザーを照射。

現している。これは金属-絶縁体転移の近傍で分子の電荷量に何らかの変化が起きたことを示唆している。

次に、低温で出現するこれらのピークについてより詳細な解析を行った。図 3 は分子の側面（分子長軸方向）にレーザーを照射して得た 30 K のスペクトルであり、 $\nu_2$  と  $\nu_{27}$  モードはそれぞれ二つずつ観測された。 $\nu_2$  と  $\nu_{27}$  はともに波数と電荷量が比例関係を示す。この関係から、中性的・イオンの分子の電荷量の差を見積もると  $\Delta\rho$  は約 0.4 である。

$\nu_3$  に着目すると、最も強いピーク ( $\nu_{3A}$ ) の低波数側が裾を引いていることがわかる。この  $\nu_3$  モードを詳しく調べるため、レーザーの照射方向を結晶の最大面（伝導面）方向に変えた時のスペクトルを図 4 に示した。先ほどの裾よりも、もっと低波数側に  $\nu_3$  モードを観測することができた。これらは線幅が広いので、電荷移動遷移と結合した  $e-mv$  モードに属する。

【考察】  $\nu_2$  と  $\nu_{27}$  モードは共に 2 本観測されたので、電荷量の異なる分子が 2 種類存在していることが分かった。 $\nu_3$  モードが合計 4 つ観測されたので繰り返し単位中に分子が 4 つ以上含まれている。しかも、4 種類の  $\nu_3$  モード全てがラマンスペクトルに観測されたのは興味深い事実である。以上の結果から、中性的分子 2 個とイオンの分子 2 個が比較的対称性の低い配列をとる、ということが示唆される。この実験結果は加圧下超伝導体である  $\beta''\text{-(ET)}_4[\text{M}(\text{CN})_4]\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Pt, Pd}$ ) の結果と似ている。従って、 $\beta$  相のようにある程度二量化した物質でも電荷の揺らぎが超伝導相近傍で起こっていると見える。

本研究は、分子科学研究所 機器センターの協力により行われました。

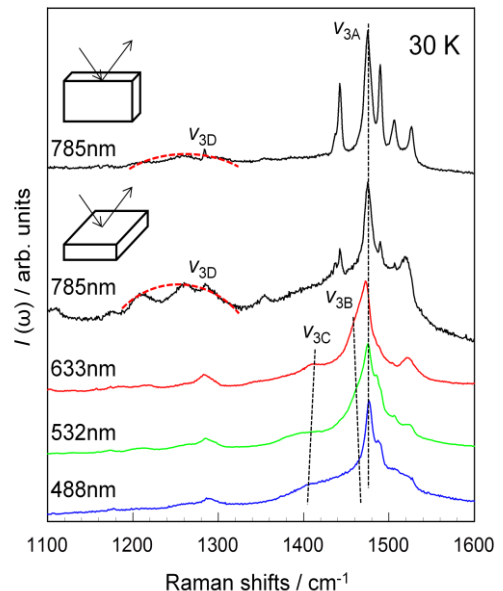


図 4. 30 K でのラマンスペクトル。

下の 4 つは伝導面にレーザーを照射。最も上のスペクトルは図 3 と同じ。