

## 電荷の不均化

(分子研<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、科学技術振興事業団<sup>3</sup>)売市幹大<sup>1</sup>、薬師久弥<sup>1</sup>、山本浩史<sup>2,3</sup>、加藤礼三<sup>2,3</sup>

【序】 "- (ET)(TCNQ)の電気抵抗の温度依存性は図1に示すように途中に小さな異常を持つが低温まで金属的挙動を示す。その結晶構造は単位格子中にETとTCNQが1分子ずつあり、分離積層型にc軸方向にカラムを形成している。重なり積分の計算よりTCNQはc軸方向に強い重なりを持ち(図2a,  $t_{ct}$ )、ETはそれとほぼ直交( $\beta=90.79^\circ$ )するa軸方向にside-by-sideで伝導鎖を形成している(図2b,  $t_a$ )。そしてどちらもそれらの方向に擬一次元的になっていると考えられる[1,2]。

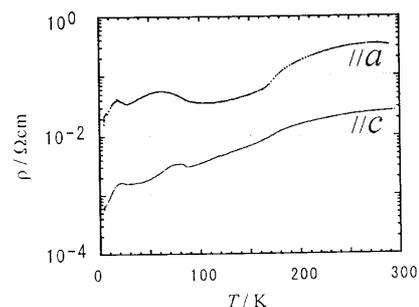


図1 電気抵抗の温度依存性

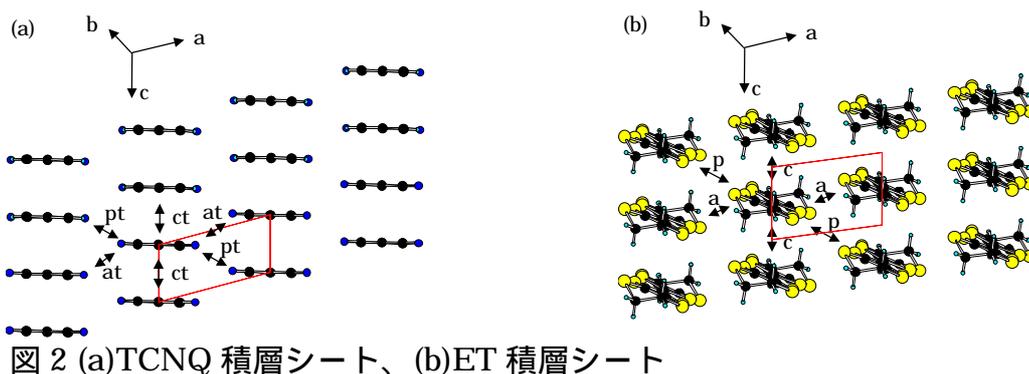


図2 (a)TCNQ 積層シート、(b)ET 積層シート

【スペクトルの温度依存性】図3bに示すようにET間方向に偏光させた電子遷移は室温では局在的な様相をとるが、200K以下で次第に低波数側にシフトしドルーデ型に近づいて行く。また図4に示すようにこの物質のラマンスペクトルは顕著な温度依存性を示す。ただし温度依存性はET分子のみに観測され、TCNQ分子には観測されない。TCNQの $\nu_4$ の振動数より見積ったETからTCNQへの電荷移動度は約0.5である。100K以下の温度領域で観測されるETの $\nu_2$ と $\nu_3$ は $ET^{0.5+}$ に特徴的なラマンスペクトルを示す。しかし室温付近では $\nu_2$ は0.8+と0.2+の2本に分裂しており、電荷の不均化のあることを示唆している。また、伝導

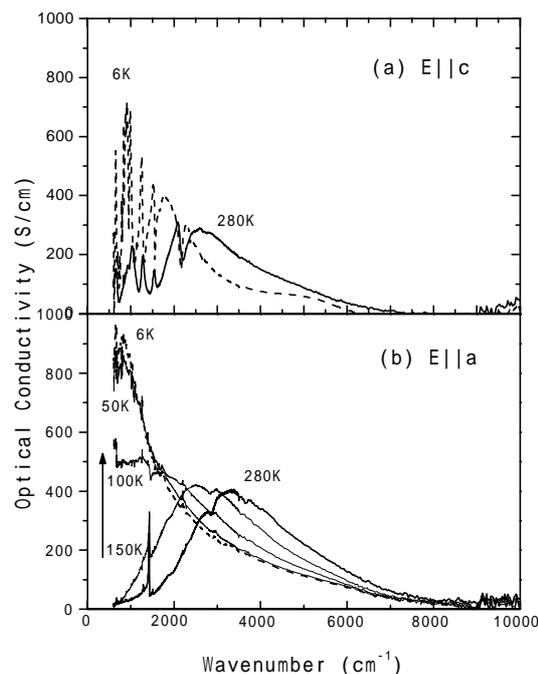


図3 偏光反射スペクトルの温度依存性

面に垂直な偏光方向の赤外スペクトルで、ETのC=C伸縮振動に帰属される $\nu_{27}$ にもラマンスペクトルと同様な変化が観測された(図5)。 $\nu_{27}$ の電荷と波数の直線関係より電荷を見積ったところ、室温で0.8+と0.2+に分離していたのが低温で均一な価数0.5+へと変化しておりラマンスペクトルの結果と一致する。

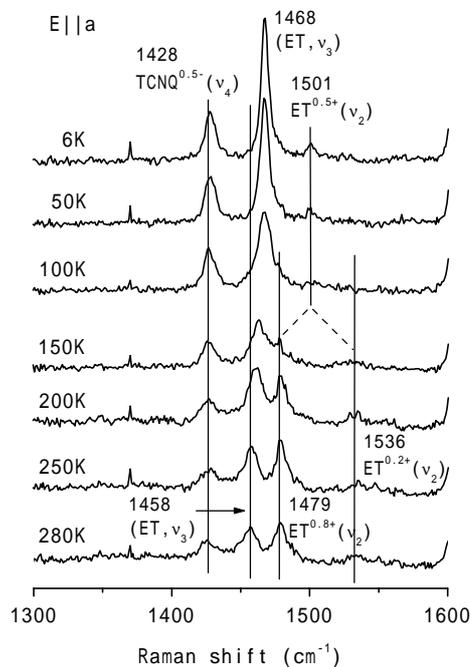


図4 ラマンスペクトルの温度依存性

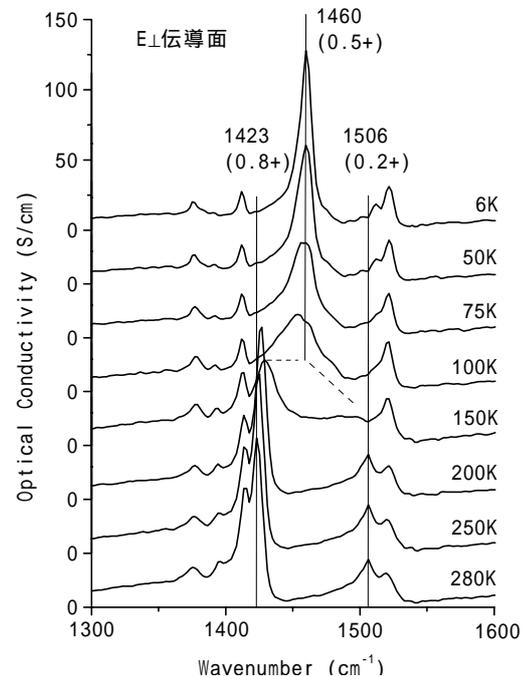


図5  $\nu_{27}$ の温度依存性

【冷却速度依存性】上で述べたスペクトルの変化は2K/minで急冷した場合である。冷却速度を遅くしていくとスペクトルの変化が鈍くなり、0.5K/min程度でゆっくり冷却すると電子スペクトルも振動スペクトルも6Kで室温のものと変わらないままとなる。この冷却速度依存性は試料に依存せず再現性があるので、約100K以下の低温では冷却速度に依存して2種類の電子状態をとることを意味する。この物質はAMROなどの磁気抵抗の実験から低温で金属状態をとるとされるが[3]、分光法で冷却速度依存性が見られたサンプルを用いても、それらの測定では冷却速度依存性は見られない。振動分光法で予測される異なる電子状態が、例えば電荷の有効質量に関係するのかなど詳細な実験が必要である。

[1] Hiroshi M. Yamamoto, Masayuki Hagiwara, and Reizo Kato, Synthetic Metals, 2003, 133-134, 449.

[2] H. M. Yamamoto, N. Tajima, M. Hagiwara, R. Kato, J.-I. Yamaura, Synthetic Metals (2003), 135-136 623-624.

[3] 安塚、寺倉、寺嶋、矢ヶ部、寺井、山本、加藤、宇治、物理学会第57回年次大会 25pXM-1 (2002).