

【序】β⁻-(ET)(TCNQ)は山本らによって発見された三番目の多形で、他の二つと異なり、室温から低温まで金属的な電気的性質を示す物質である。[1,2] 平均構造の単位格子はETおよびTCNQを一分子ずつ含み、それぞれがc軸方向に積み重なる分離積層型の構造をとっている。山本らの計算ではTCNQはc軸方向(積層方向)に大きな重なり積分(図1a, t_{ct})をもち、ETはそれとほぼ直交する($\beta=90.79^\circ$)a軸方向(side-by-side方向)に大きな値(図1b, t_a)をもっている。そして、どちらも擬一次元的な伝導鎖を形成している。[1,2] 我々は昨年分子構造討論会で、ET上の電荷が室温付近では+0.8と+0.2に不均化していることを報告した。[3] 同様の不均化はθ型のET塩の高温相においても観測されているが、θ-ET塩が低温で電荷整列相をとるのに対し、この物質は金属相をとる点が変わっている。また、この物質は200 K以下で均一な電荷分布へ移行するなど、興味深い性質を示す。この物質の室温付近の電子状態を明らかにするために今回はX線回折の実験と加圧の実験を行ったのでそれらの結果について報告する。

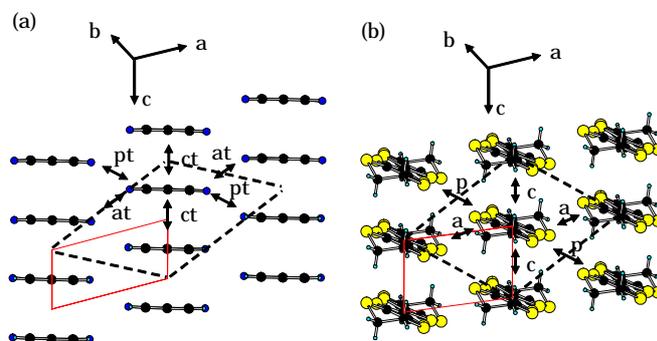


図1 (a)TCNQ積層シート、(b)ET積層シート

【X線回折】室温で8時間イメージングプレートに露光したX線写真には $0.5a^*+0.5c^*$ と $0.5a^*-0.5c^*$ に弱い衛星反射の回折点が観測された。強度は弱い、きれいな回折点になっているので長距離の相関長をもつと考える。したがって単位格子は少なくとも平均単位格子の2倍の大きさをもっている。前回報告した偏光反射スペクトルによると、TCNQが積層している偏光方向には強いパイロニックバンドが室温で観測されるが、ETの伝導鎖に平行な偏光方向にはパイロニックバンドが低温まで観測されない。このことは、TCNQカラムには非等価な移動積分がある、つまり、2量化構造があるのに対し、ET伝導鎖方向には一種類の移動積分しかない、つまり2量化していないことを意味している。このことを考慮すると、図1a, bのようにTCNQ層では対称心が積層する二つのTCNQの間に位置し、ET層では対称心がET分子の中心上に位置するような単位格子の取り方が妥当であると考えられる。

【ラマンスペクトルの圧力依存性】図2に室温におけるラマンスペクトルの圧力依存性を示す。ETの電荷の変化に対応して敏感にシフトする ν_2 に圧力依存性が見出された。 ν_2 の強度は励起光に強く依存し、Krレーザー($\lambda=647$ nm)を用いると $ET^{+0.8}$ に対応する ν_2 が強く現れ、 $ET^{+0.5}$ や $ET^{+0.2}$ は非常に弱い。逆にダイオードレーザー($\lambda=780$ nm)を用いると、 $ET^{+0.8}$ に対応する ν_2 が非常に弱く、 $ET^{+0.5}$ と $ET^{+0.2}$ に対応するピークは強く現れる。そのため両方の結果をあわせて示す。 $ET^{+0.8}$ と $ET^{+0.2}$ の二本の ν_2 ピークが1.6 kbar付近より融合して徐々にブロードになり、3.8 kbar以上では一本の $ET^{+0.5}$ のピークに移行するという変化を示した。一方TCNQの

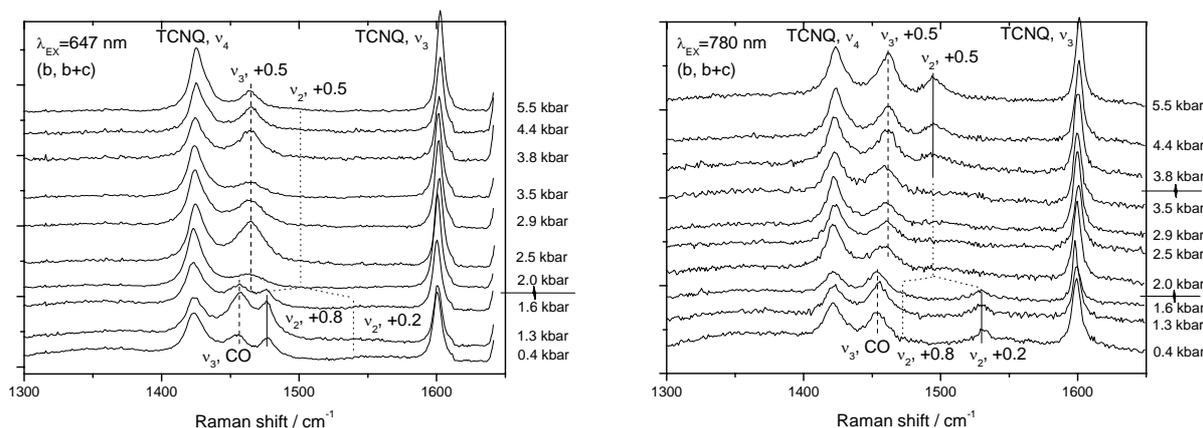


図2 ラマンスペクトルの圧力依存性 (647 nm および 780 nm)

電荷に敏感なバンド v_4 は一本のまま変化しなかった。また、ETの v_3 は不均化を起こした状態の位置から均一な電荷分布に対応する+0.5 価の位置へ徐々に高波数シフトしてゆく。対応する温度依存性について前回報告したものを図3に示すが、これらの圧力依存性は温度依存性に極めてよく似た振る舞いを示している。すなわち、ブロードになり始める150 K付近が1.6 kbar付近に対応し、比較的鋭い一本のピークになる50 K以下の温度領域が3.8 kbar以上の圧力領域に対応している。

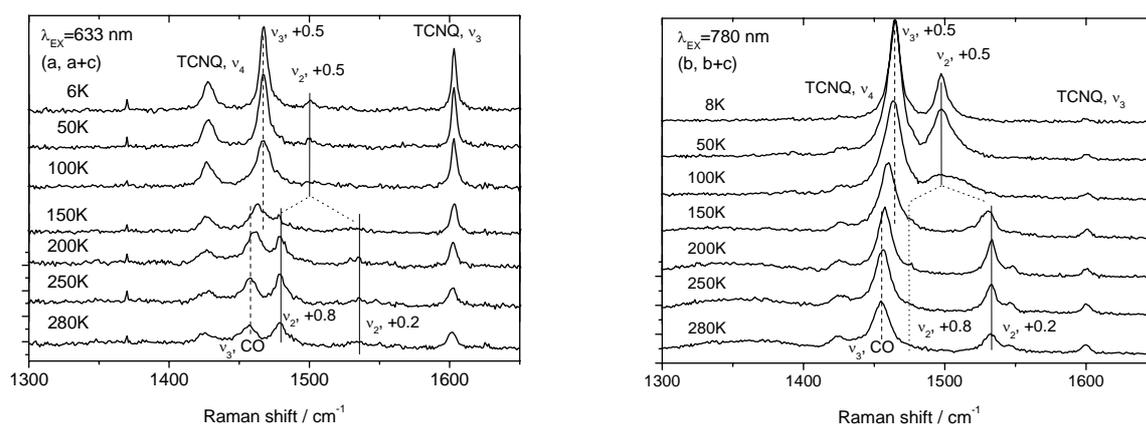


図3 ラマンスペクトルの温度依存性 (633 nm および 780 nm)

【考察】ETの不均化は小さな重なり積分に由来している。温度あるいは圧力によるこの時間スケールでの不均化の解消は格子が収縮し重なり積分が増加するためである。3.8 kbarという比較的低い圧力で不均化が解消されるということは、ごく僅かな重なり積分の増大が不均化の解消に寄与するということである。山本らの計算によると、TCNQの重なり積分はETに比べて1.5倍程度大きい。上記の結果を考慮に入れると、TCNQカラムで不均化が観測されないのは当然に見えてくる。伝導面に垂直な方向に電流を流す電気抵抗の実験では200 K以上に抵抗の山が現れるが、3.5 kbarではこの山は消失する事が報告されている。この実験で示された加圧下の電子状態の変化と関係している可能性がある。

[1] H. M. Yamamoto, M. Hagiwara, R. Kato, Synthetic Metals, 133-134, 449 (2003).

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

[3] 売市幹大、薬師久弥、山本浩史、加藤礼三、分子構造討論会 1Aa02 (2003).