

BEDT-TTF 系交互積層型錯体の相転移近傍に

おける低温圧力下フル構造解析

高橋幸裕¹, 熊井玲児², 長谷川達生², 十倉好紀^{2,3}, 澤博⁴
 北大院地球環境¹, 産総研 CERC², 東大院工³, 物構研⁴

BEDT-TTF 分子を構成要素とする電荷移動錯体(BEDT-TTF)(CIME TCNQ)は, ドナー分子とアクセプター分子が交互に重なり合った交互積層型の錯体であり, 低温・圧力下で電荷の移動が D^0A^0 の中性の状態から D^+A^- のイオン性の状態への転移いわゆる中性-イオン性転移を示す. また同錯体は, 低温・圧力下における誘電測定などから, 中性, イオン性の2つのドメインが相転移点近傍の幅広い温度領域で競合している事が示唆される結果が得られ, この物質の相転移のメカニズムが典型物質(TTF)(CA)とは本質的に異なる事が明らかになっている. このような温度や圧力による格子の変化に由来した相転移を示す分子性結晶群において, 低温・圧力下でのフル構造解析は, 結晶内の電子の相関などを観察する上で大きな手掛かりとなる. 本講演では交互積層型錯体(BEDT-TTF)(CIME TCNQ)の相転移の本質を明らかにするために Be シリンダーのクランプセルを用いて行った, 低温・圧力下の X 線構造解析の実験について報告する.

図1に(BEDT-TTF)(CIME TCNQ)単結晶に7.5kbarの圧力を印加し, 各温度で指数(3,1,-8) [$2\theta = \sim 31^\circ$] の Bragg 反射点を観測した結果を示す. 低角側の反射点では分裂は観測されないが, 図に示すように, 比較的高角側の反射点のいくつかには, 相転移温度(~ 175 K)付近でのみ明瞭なピークの分裂が観測された. 図2に, 図1から求めた散乱強度の 2θ 依存性を示す. 150 ~ 200 K の温度範囲で見られるピーク分裂において, 低角側のピークは高温相である中性相に由来した

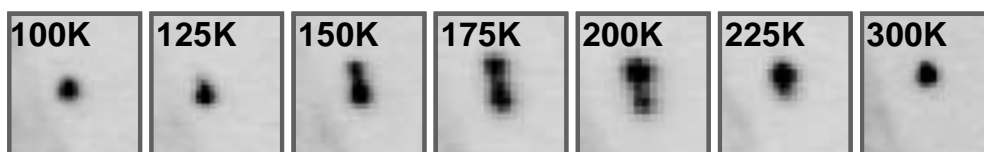
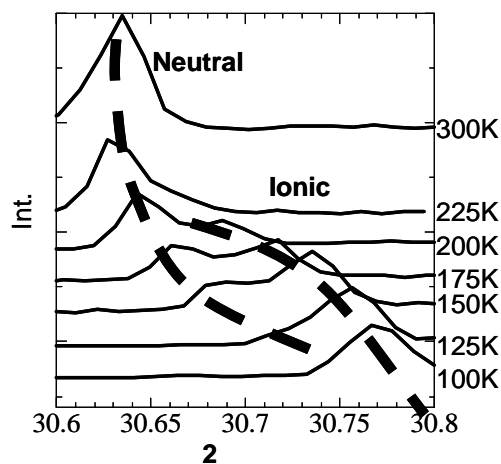


図1 (上) 7.5kbar において(BEDT-TTF)(CIME TCNQ) 単結晶の Bragg(31-8) 反射が温度変化する様子.

図2 (右上) 図1から求めた散乱強度- 2θ プロット.

ものである一方、高角側のピークは低温相であるイオン性相に由来したものであることが分かる。同様な結果は測定に用いた数個の単結晶、またそれら結晶内の位置によらず観測された。これらの結果は、(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ) 錯体単結晶の中性-イオン性相転移では、数十 K の温度範囲で二相のドメイン (数十 nm 以上のサイズ) が共存しており、相変化はその比率を変化させながら進行することを示している。また同錯体に 9.5kbar の圧力を印加し、各温度で指数 (2,6,7) [$2\theta = \sim 26^\circ$] の反射点を観測した結果、低温 190K では Bragg 状に観測されていた反射が、相転移近傍 280K においては Defuse 状の反射として確認された(図 3)。これは、9.5kbar における相転移温度が 280K と室温に近く、中性相、イオン性相の 2 つの基底状態間のポテンシャルよりもはるかに大きな熱エネルギーによるものと考えられる。また 9.5kbar におけるピークの広がり、約 100K の温度幅で観測され 7kbar 同様に中性相とイオン性相の共存が相転移近傍の広い温度領域で見られた。このような 2 相のドメインの競合が観測された温度領域を横軸に温度、縦軸に圧力として相転移の温度圧力相図と共にプロットしたものを図 4 に示す。60K で転移を示す 4kbar では、約 50K の温度幅で共存域が見られ、前述の 9.5kbar では約 100K の温度幅で共存しており、この結果から相転移温度が高くなるに従い中性相とイオン性相の共存域が広がる傾向が得られ、このような結果は、圧力下における錯体の磁気特性に関する報告[1]ともよく一致している。

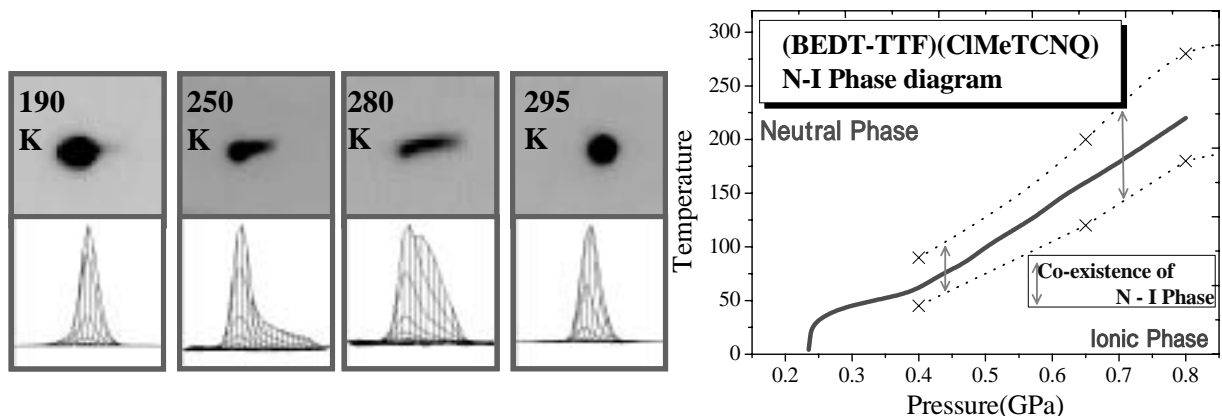


図 3 (左) 9.5kbar において (BEDT-TTF)(ClMeTCNQ) 単結晶の Bragg(267) 反射が温度変化する様子。

図 4 (右) (BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)の中性-イオン性転移温度・圧力相図と 2 相共存領域

本講演では、低温・圧力下で行った交互積層型錯体(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)の X 線構造解析について、フル構造解析の結果や消滅則の破れなどを含めて詳細に議論する。また、常温でイオン性であり 120K 付近で特異な磁気異常を示す交互積層型錯体 (BEDO-TTF)(Cl₂TCNQ)の構造解析についても合わせて報告する。

[1] H. Sakamoto, K. Mizoguchi, and T. Hasegawa *Phys. Rev. Lett.* **93**, 186401 (2004)