

(分子研・東邦大) 売市幹大、薬師久彌、持田智行

【序】ピフェロセン-(F<sub>1</sub>TCNQ)<sub>3</sub> 電荷移動錯体は温度を下げていくと相転移により徐々に2個目の電荷移動が起こり D<sup>+</sup>A<sub>3</sub><sup>-</sup>から D<sup>2+</sup>A<sub>3</sub><sup>2-</sup>の状態になることが報告されている。<sup>\*</sup> そしてこの相転移は 100 K-160 K の広い温度領域で連続的に発生している。この物質の伝導度スペクトルの温度依存性よりアニオン三量体中の電子数が1から2に増える電荷移動型の相転移であることを確かめた。またこの温度領域で一価固体の室温相と二価固体の低温相の状態が安定に共存しその成分比が徐々に変化していること、そのドメインサイズが大きいことをラマンスペクトルおよびX線回折の写真より明らかにした。またこの相転移が加圧によっても引き起こされることをラマンスペクトルにより明らかにした。

【伝導度スペクトルの温度依存性】図1(a)は290 Kと5 Kの伝導度スペクトルである。電荷移動吸収帯の位置が高波数側にシフトし強度が著しく増大している。図1(b)は振動子強度が実測値とほぼ同じになるよう選んだ移動積分  $t$  (0.2 eV) を用いて、三量体に收容されている電子が一電子から二電子に増えたときにスペクトルがどのように変化するかを計算したものである。電荷移動吸収帯の高波数シフトと強度の増大をよく再現している。この温度依存性より電荷移動型の相転移が起こっていることが確かめられた。

【ラマンスペクトルの温度依存性】ラマンスペクトルで F<sub>1</sub>TCNQ の電荷の変化に敏感な振動モードに帰属されるピークは図2に示すように200 Kと5 Kでいずれも1本のみ観測される。その温度依存性の挙動としては中間の位置へのシフトやブロードニングは見られない。相転移温度領域に渡って室温相に由来するピーク強度が徐々に減少していき、逆に低温相に由来するピーク強度の増大していくのが観測された。このことは相転移には室温相と低温相が共存する温度領域があることを示している。これと同様の挙動は赤外スペクトルにおいて F<sub>1</sub>TCNQ の電荷の変化に敏感な振動モードに帰属されるピークの温度依存性でも観測される。

\* T. Mochida et al., J. Phys. Soc. Jpn., **74** (2005), No. 8 in press.

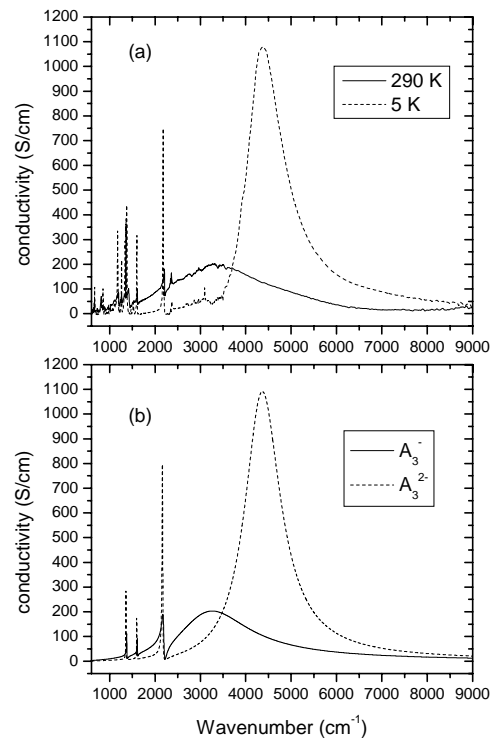


図1 伝導度スペクトルの温度依存性 (a) 実測、(b) 計算

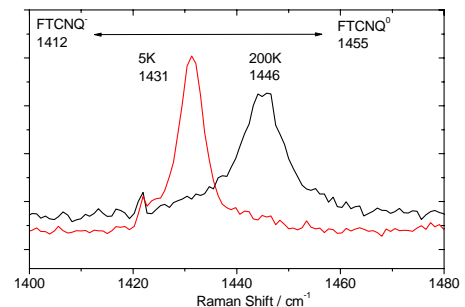


図2 ラマンスペクトルの温度依存性

【ラマンスペクトルの圧力依存性】温度依存性と同様の挙動が室温におけるラマンスペクトルの圧力依存性でも観測された。すなわち、加圧の過程で両方のピークが現われる共存領域が存在し、さらに加圧すると低温相に相当するピークに変化する。このことは冷却と加圧が転移に対し同じ効果を持つことを意味している。

【ドメインの生成と成長】相転移を起こさない同形の TCNQ 塩の体積の縮み方と比較すると、この物質の格子体積は室温相と低温相で大きく変化している。この差は一価固体から二価固体に転移するとき格子体積が大きく収縮することに由来している。X 線回折写真の温度依存性で相転移の温度領域で回折点が 2 つに分かれるのが観測された。はっきりした回折点になっているのでどちらも長距離の相関長をもつと考えられる。回折点の現われる位置の相転移温度領域の前後との比較よりそれらが室温相と低温相の格子に由来するものであると帰属される。すなわち温度を下げていくと室温相に由来する回折点の強度が減少し、代わって隣に低温相に由来する回折点が見われ強度が増していく。このことからこの温度領域で 2 つの大きなサイズのドメインが共存したままそれぞれ体積変化しつつ、成分比が入れ替わっていくことが明らかとなった。

ラマンスペクトルによりドメインの成長の様子を次のように観測した。約 2.5  $\mu\text{m}$  の空間分解能で縦 100  $\mu\text{m}$  の長さを同時に測定する。その測定を横に 25  $\mu\text{m}$  ずつずらして測定することで縦 100  $\mu\text{m}$   $\times$  横 200  $\mu\text{m}$  の領域に渡って観測した。上で述べたそれぞれの相に由来するピークの強度を元にどちらの相になっているかを決定した。レーザーの熱のため転移温度以下から変化が始まっているが、図 3 に示すように昇温過程においてまず 80 K で室温相のドメインの生成が見られる。温度を 5 K ずつ上げていくとこのドメインが徐々に成長していく。一方で低温相のドメインは徐々に小さくなっていき 105 K でこの領域は全て室温相となる。この領域で大きなドメインは 2 箇所しか確認できず、結晶全体でも少ない核からドメインの成長が進み大きなドメインを形成するものと思われる。このことは上述の回折点の温度依存性でどちらの相もはっきり観測できるほど長距離の相関長を持つという結果と一致している。

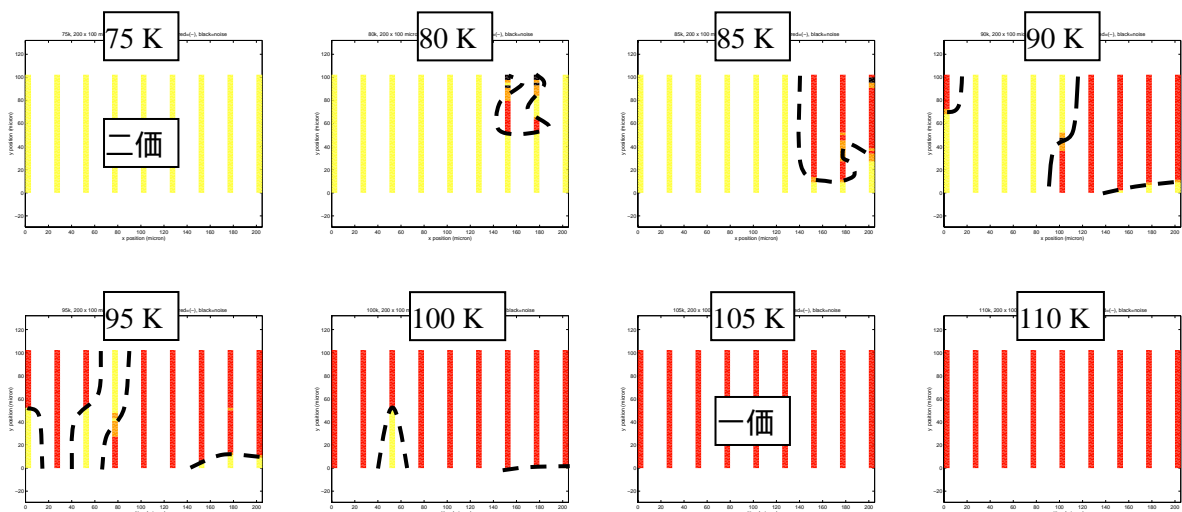


図 3 ドメインの温度変化；1 段目左より 75 K, 80 K, 85 K, 90 K, 2 段目左より 95 K, 100 K, 105 K, 110 K、黄色（二価）、橙色（二価一価共存）、赤色（一価）、黒色（不明）