

(TMTTF)₂Br の電荷に関する振動分光法による研究

低温物理学研究室 関 春海

・ Introduction

(TMTCF)₂X (C=S, Se) という組成を持つ物質は図 1(a) に示すように TMTCF が 2 個のカラム構造をとることにより、この方向に強い電気伝導性を示すことが知られている。この物質は同じ組成を持つにもかかわらず、超電導から反強磁性、絶縁体と多彩な基底状態を持つ。Jerome により、図 1(b) に示されるような圧力またはアニオンサイズを横軸とした PT 相図が提唱されている。近年、相図の低温側において、本来均等であるべき電荷が自発的に分離する Charge Ordering 状態が見つかり注目されている。

表題物質である (TMTTF)₂Br は、低温 15K で反強磁性転移を示すことは知られているが、この高温側に CO 相が存在するかについては議論があった。したがって、我々は CO 相が存在するかどうかを明らかにするために、振動分光法による研究を行った。

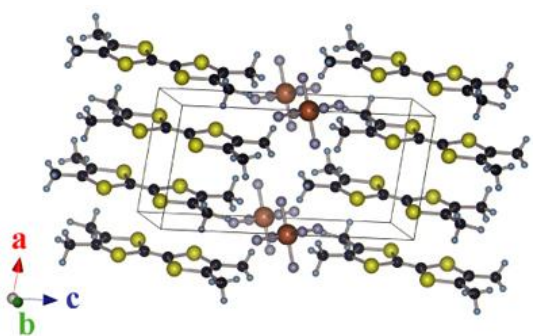


図 1(a)

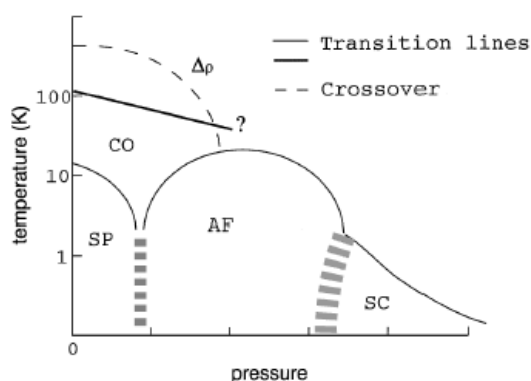


図 1(b)

・ Experiment

原子間の結合は電荷の大きさによって変化するため、2つの TMTTF 分子に分布する電荷の比は TMTTF 分子内の C=C 振動を観測することによって求めるこ

とができる。この C=C 振動を観測する方法は赤外スペクトル吸収とラマン散乱分光の 2 つがあるが、今回は赤外スペクトル吸収の測定によって (TMTTF)₂Br の電荷分布を測定した。

赤外反射スペクトルを測定するためには、入射光が分子長軸方向の電場ベクトルを含み、伝導電子によるスクリーニングを避けることができる偏光条件で測定することが必要である。そのため、以上の条件を満たす方向を探すために結晶の成長面および結晶の長軸と厚み方向で張られる面の 2 つに入射光を当てながら結晶を回転させ、それぞれの回転軸に対するスペクトルの偏光依存性を調べた。その結果、結晶の成長面に入射光を当てたとき電子遷移はかなり抑えられていたが、C=C 信号が現れていなかった。これに対し、結晶の長軸と厚み方向で張られる面内に入射光を当てたとき、電子遷移の最も小さい条件でも振動相互作用が見られスクリーニングの影響が少し見られたが、対象とする C=C 伸縮モードが現れていた。したがって、結晶の長軸と厚み方向で張られる面内に入射光を当てて測定を行うことにした。

・ Results and Discussion

赤外スペクトルの吸収を測定した結果、C=C 伸縮モードは室温から肩を持ったブロードなバンドとしてあらわれ、冷却に従い連続的に 2 本のピークに分かれた(図 2)。

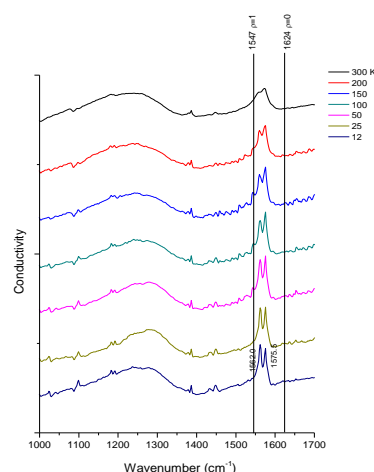


図 2

赤外スペクトル吸収の測定結果から、2つの可能性を考えることができる。最初の可能性は、2つのピークのうち右側のピークが測定の目的であった C=C 振動のものであり、左側のピークは何か別の関係のないものであるという考えである。右側のピークは1価と0価のほぼ中間に位置しており0.5価と見積もられるのに対し、2つのピークの平均位置は1価と0価の間点からだいぶずれている(図2)。2つのピークが2つの電荷分離した分子からのものと考え、室温での平均価数は $(0.5+0.8)/2=0.65$ となり、0.5からずれてしまう。また、予備的なラマン散乱分光のデータではピークは全温度領域にわたって1本のままで電荷分離を示唆していない(図3)。したがって、2本に分かれたピークは Charge Order によるものとは考えにくい。C=C 振動によるものと関係のないものが合わさって、ピークが2本に分かれたと考えることができる。この解釈に従うと Br 塩は、電荷不均一化を起こすことなく反強磁性転移をすると結論付けられる。

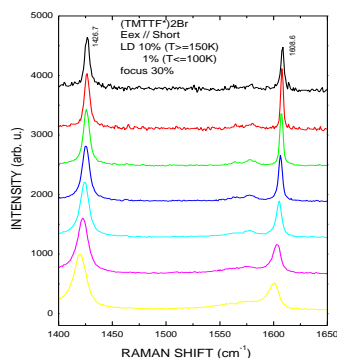


図3

2番目の可能性は、室温からすでに Charge Order が起こっているという考えである。2つの TMTTF 分子に分布している電荷を $(0.5 + \delta)$ 、 $(0.5 - \delta)$ とおく。室温でこの2つの電荷分布が早い速度で入れ替わっていると考えると、時間分解能の高い赤外吸収やラマンスペクトルで測定するとブロードな、もしくは分離したバンドとして観測できる。冷却に従い電荷の交換は遅くなるのでしだいに電荷分布がはっきりと見えるようになり、最終的にシャープな2本に分かれたピーク(Charge Order)を観測できるようになる。この場合、NMR のようなタイムスケールが長い測定の場合では室温付近で平均の0.5価付近に1本のピークが見られるが、低温になるに従い2本のピーク、もしくは線幅

の異常が観測されるようになると思われる。過去の NMR による測定の結果、AF 転移温度直上で異常が観測されており、これは Charge Order と関係があると推測することもできる。この解釈は、室温から短距離秩序の電荷の不均一化が存在することを示しており、(TMTCF)₂X 系の電子状態に関する新規な発見となる。

以上の2つの可能性にはそれぞれ欠点がある。右側のピークのみを C=C 振動のものとする1つ目の可能性の欠点は、左側のピークが何か分からないという点である。室温から Charge Order が起きているとする2つ目の可能性の欠点は、2本のピークの平均位置が1価と0価の中心からだいぶずれるということと、過去のラマン測定では連続的に1本のピークが観測されているという点である。ラマン測定のデータは排除し難いので、①を結論とするのが妥当であると考えられる。

今後は、左側のピークが一体何であるのか何らかの方法で調べることに、赤外スペクトル吸収を測定したものと同一 Br 塩でラマン散乱分光を測定し、結果としてあらわれるピークが連続的で1本であることを確認することが必要である。

・謝辞

研究を行うにあたり、実験を指導して下さった分子科学研究所の山本薫博士、薬師久彌教授、また実験のサポートをしていただいた本学、量子理学専攻博士課程の江頭由浩氏に感謝します。

擬 1 次元有機導体における電荷秩序とアニオン配向秩序

低次元電子物性研究室 3 年 山本貴博

(TMTTF)₂X は平板状の TMTTF 分子 2 個とアニオン分子 X が分子面と垂直方向に積層する結晶構造をもち、X のイオン化により TMTTF 2 分子あたりホール 1 個を生じ、このホールが電気伝導を担う電荷移動型有機導体である。積層方向に沿って著しく大きな電気伝導率を持ち、また分子面に沿ってはわずかに伝導性を示すことから、擬 1 次元(Q1D)導体と呼ばれている。

一般に、(TMTTF)₂X は室温からの冷却で、緩やかな抵抗極小を伴った金属-絶縁体転移を示す。さらに温度を下げると、局在化した電荷が特定の周期で密度を変調し、配列する電荷秩序(Charge Order: CO)状態の存在が ¹³C NMR によって確認されている[1]。

アニオンが正 4 面体構造をもち、アニオンは結晶中では 2 つの安定な配向をもち、低温で配向秩序(Anion Order: AO)転移を起こすことが知られている。

本研究の目的は特に CO, AO 状態を持つ Q1D 有機導体の電子状態を調べることである。そのために(TMTTF)₂ReO₄ を合成し、伝導度や誘電率を測定した。

測定は(TMTTF)₂ReO₄ の単結晶を試料台に乗せ、試料の温度を室温から徐々に下げながら 4 端子法を用いて行った。

Fig.1 は伝導度の温度依存性を示すグラフである。このグラフから 227K と 156K 付近で伝導度の異常があることが分かる。それぞれは ¹³C NMR との比較により CO, AO 転移であると考えられる。このグラフから求めたそれぞれの相における活性化エネルギー

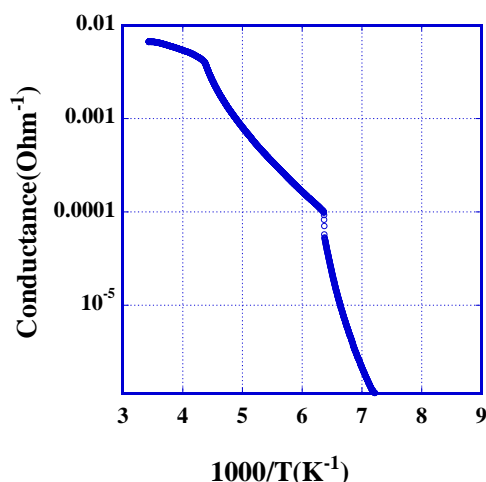


Fig1: 伝導度の温度依存性

	Δ_2 (K)	Δ_3 (K)
測定値	1328	3511

Table.1: CO 相(Δ_2)と AO 相(Δ_3)における活性化エネルギー

—は Table.1 の通りである。このことから、AO 転移の電子状態へ与える影響が大きいことがわかる。

Fig.2 は比誘電率の温度依存性を示すグラフである。227K(T_{CO})の付近で誘電率のピークが観測された。それより高い温度での領域では誘電率は大きく、CO 転移以降は誘電率が速やかに減少していることが分かる。

Fig.3 は誘電率の周波数依存性を示したグラフである。40kHz-700kHz の範囲では周波数依存性はほとんど確認できない。

以上の実験結果から温度が T_{CO} 以上のとき、誘電率が非常に大きく、結晶は単純な金属状態ではないと考えられ、CO の電荷の揺ら

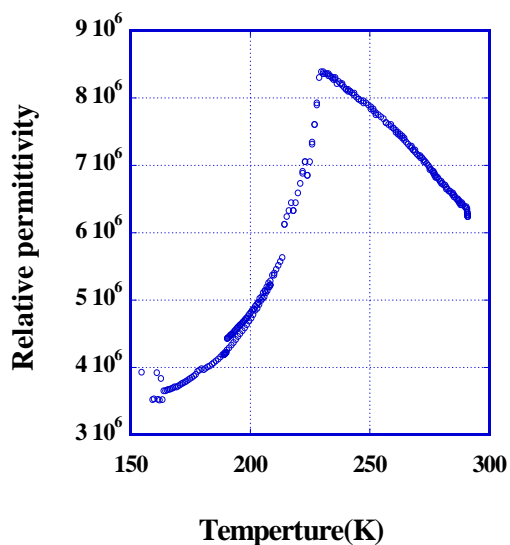


Fig2: 比誘電率の温度依存性(100kHz)

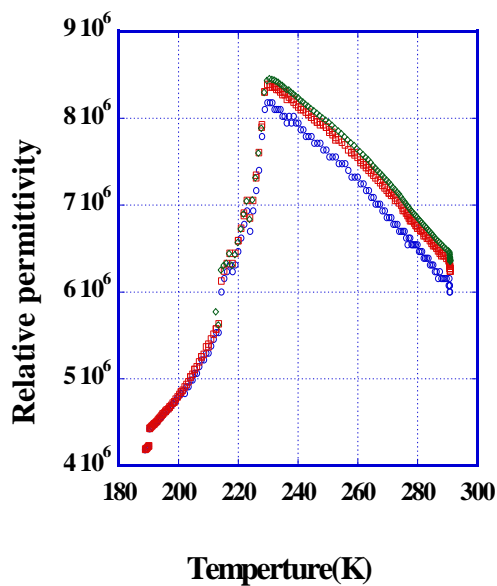


Fig3: 誘電率の周波数依存性

40kHz(\circ), 100kHz(\square), 700kHz(\diamond)の周波数での測定
 ぎが関与しているのではないかと考えられる. CO 転移以下では電子状態に明確なギャ
 ップが観測され, CO 状態は低温に行くに従
 って動けなくなっていると考えられる. AO
 転移以下では, AO の作る結晶ポテンシャル
 が電子状態に大きな影響を与え, 非常に大

きなエネルギーギャップが開いた状態とな
 っていることがわかる.

References

[1] Felix NAD and Pierre MONCEAU,
Journal of the Physical Society of
Japan.75.051005,2006

テラヘルツ時間領域分光法による
 β カロチンの分子振動ダイナミクスの研究

理学部物理学科3年 藤沢逸平

テラヘルツ領域の分光測定では、有機化合物の骨格振動などの低振動数モードや、ファンデルワールス力、水素結合などの比較的弱い分子間相互作用の振る舞いを調べられるので、その分子構造やダイナミクスに関して様々な知見を得ることが期待される。またテラヘルツ帯には「指紋スペクトル」と呼ばれる分子固有の吸収スペクトルが存在し、物質の同定への利用が試みられている。

今回は β -caroteneとその単量体であるretinalにおいてテラヘルツ時間領域分光法による測定、データ解析を行った。この測定はテラヘルツ電磁波の経路に測定試料を配置した時と、しなかった時の時間波形を用いることによって複素屈折率を求めるものである。

また粉末試料の分光測定には、試料と希釈剤を混合し加圧形成したペレットがよく用いられる。今回の測定には、希釈剤をポリプロピレンとし、主に厚さ2.5mmのペレットを用いた。また、サンプル依存性を考慮するために混合の仕方、厚さや質量比を変えてペレットを作成した。

測定によって得られた時間波形を、フーリエ変換や、Newton法のプログラムを用いて解析することによって、吸収スペクトルを得た。

図1は β -caroteneとAll-trans retinalの吸収係数 αd の測定結果である。 β -caroteneの吸収はretinalに比べて吸収が極めて弱いので縦軸方向に10倍に拡大している。それぞれ特徴的なピーク構造を示しているが、ピーク位置にはいくつかの類似性が認められる。

また、過去の論文でretinalの10Kにおいてピークのある周波数が計算されているので、今回の測定値と比較した。

今回は測定の過程と結果、さらに温度依存性やサンプル依存性について発表する予定である。

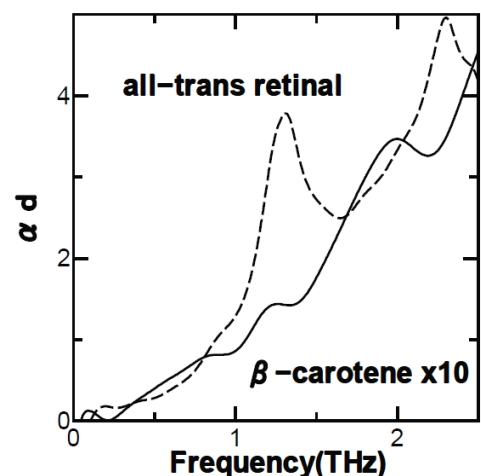


図1

一級アルコールと脂肪酸の広帯域誘電分光

物理学科 3 年 (固体物性 I 研究室) 松本美穂

アルキル基にヒドロキシル基(-OH)のついた一級アルコールとカルボキシル基(-COOH)がついた飽和脂肪酸は大変似た分子構造を持つ。メチル基に対する-OH と-COOH の電気双極子モーメントはともに似た値を示し、同じ炭素数のアルキル基を持つ場合は極性もほぼ同じと考えられる。ところが、20°Cにおけるメタノールと酢酸の静的誘電率は 33 と 6.2 で、純水液体の誘電率は大きく異なる。これは、液体中の局所的分子配置や分子ダイナミクスが異なるためと考えられている。

一般に、一級アルコールには融点付近において分子量や OH 数などに応じて 100MHz~1GHz に顕著な誘電損失ピークが共通に観測される。このピークに対応した誘電緩和過程を「主緩和過程」と呼ぶ。また共通して主過程の高周波側に副過程も観測される。主・副過程の起源についてはさまざまな議論があるが、明確な回答は得られていない。一方、脂肪酸の小さな誘電率の原因は、カルボキシル基が水素結合して形成される比較的生命が長い二量体とされている。この場合、脂肪酸分子の回転拡散による緩和強度の小さな誘電緩和が期待されるが、これまでに報告はない。同じ長さのアルキル基を持つ脂肪酸と一級アルコールの緩和過程を比較検討できれば、アルコールの各緩和過程の解釈も深まると思われる。今回は、低誘電損失にも対応した広帯域誘電分光法(10MHz~10GHz)を用い、異なる長さのアルキル基を持つ一級アルコールと脂肪酸の複素誘電率測定を行い、以上の課題を検討する。測定例を図に示す。

今回はじめて観測された heptanoic acid の誘電緩和過程が heptanol の副緩和過程に対応していることが分かる。

このことから、一級アルコールの副過程が脂肪酸の緩和メカニズムに共通したものであることが予想される。脂肪酸の緩和過程は単独な脂肪酸分子の回転拡散と考えられるので、アルコールの副過程もアルコール分子単独の回転拡散と推測される。これはアルコールの主緩和過程の分子論的メカニズムを考える上で、重要な知見である。

