

# 有機導電体における振動分光学的研究

## Vibrational Spectroscopic Studies on Organic Conductors

中野 義明

京都大学低温物質科学研究所センター

Yoshiaki Nakano

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

The molecular vibration can be probed through infrared and Raman spectroscopies, which are called "vibration spectroscopy". The vibrational spectroscopy shows the advantageous feature on the analysis of the charge disproportionation in organic solids. In this article, the analysis of the electronic structure of an organic conductor, (MeEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, is reviewed. The black plate modification of (MeEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> exhibited the semiconductor-to-semiconductor phase transition at around room temperature. The donor molecules in both of the high- and low-temperature phases showed similar packing patterns, based on which the tight-binding approximation afforded the similar band structures and Fermi surfaces. The vibrational spectra proved that the nearly localized charge disproportionation takes place in the high-temperature phase and the distinct charge disproportionation is developed in the low-temperature phase.

### 1. はじめに

赤外吸収分光法やラマン分光法は振動分光法と呼ばれ、分子振動に関する情報を得ることができる。詳細は成書[1]に譲るとして、本稿ではまず振動分光学の要点のみを簡単にまとめ、その後、筆者が関わった研究の1つを例とし紹介し、これら振動分光法の有用性を説明する。

今日では、赤外吸収スペクトルは比較的簡単な市販の装置で測定できるので、有機化学の分野では化合物の同定に用いられている。特に分子中に存在する官能基は特徴的な振動を示し、これが赤外スペクトルのある一定の領域の吸収帯に対応するので、特定の官能基の存在がその吸収帯によって同定することができる。また、かなり簡単な分子でも複雑なスペクトルとなり、どんな2つの化合物も正確に同じスペクトルを示すことはない。特に、1500 cm<sup>-1</sup>の以下の領域は指紋領域と呼ばれ、そのスペクトルパターンは物質に固有である。したがって、未知化合物と既知化合物のスペクトルを照合し、両スペクトルが合致すれば両化合物が同一であるというよい証拠となる。

一方、ラマン分光法は有機化学の分野で一般的に用いられるものではない。赤外吸収分光法と同様に分子内の振動等を検出する分光法であるが、選択則の違いから赤外分光法とは相補的な分析手法となっている。レーザー光を試料に照射して光の散乱が起こるとき、照射光と同じ振動数で散乱（レイリー散乱）する光と試料中の分子の振動数分だけ足された（あるいは、引かれた）振動数で散乱（ラマン散乱）する光が存在する。入射光とラマン散乱光の振動数との差はラマンシフトと呼ばれ、物質の構造に特有の値をとることから、赤外分光法と同様に分子の構造や状態を知るための非破壊分析法として利用されている。

分子振動の場合、振動数  $v$  (s<sup>-1</sup>) ではなく波数  $\tilde{v}$  (cm<sup>-1</sup>) で表わすと、ちょうど扱いやすい大きさの

数（種々の分子の振動数は4000~100 cm<sup>-1</sup>の領域に観測される）になるので、単位としては通例cm<sup>-1</sup>が用いられる。ただし、振動分光学においては、分子の振動数といつても波数のことを指す場合がしばしばある。

さて、質量m<sub>A</sub>, m<sub>B</sub>の原子A, Bからなる2原子分子を考えてみよう（図1）。原子AとBが互いに近づいたり、遠ざかったりする振動モードがあり、これを伸縮モードと呼ぶ。この2原子分子は、ばね（化学結合）でつながれた2つのおもり（2原子）と考えられるので、ある変位xだけずれたときに作用する力がxに比例するというフックの法則に従う調和振動子とみなすことができる。ここで比例定数は力の定数(k)と呼ばれる。このとき、力の定数(k), 换算質量(μ), 振動数(v)は次の式で関係づけられる。

$$v \text{ (s}^{-1}\text{)} = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}, \text{ または, } \tilde{v} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (1/2\pi c)(k/\mu)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ , cは光速度である。したがって、力の定数(k)が大きくなる、すなわち、結合が強くなると振動数(v)は大きくなる。また、振動する原子の質量が小さいと振動数が大きくなる。例えば、C≡C結合, C=C結合, C-C結合を比較すると、 $k(C\equiv C) > k(C=C) > k(C-C)$ となる。また、水素(H<sub>2</sub>)と重水素(D<sub>2</sub>)の伸縮振動では、力の定数は同じでも質量の違いにより、 $\tilde{v}(H_2)/\tilde{v}(D_2) = 4395.24/3118.46 \approx 2^{1/2}$ となっている。

## 2. 有機導電体への振動分光法の適用

電気を流す有機物、つまり有機導電体は一般に他の分子に電子を与えやすい分子（ドナー、D）と他の分子から電子を受け取りやすい分子（アクセプター、A）からなる電荷移動錯体と呼ばれる物質群に属す。また、往々にして一方の成分は、例えばBr<sup>-</sup>のように閉殻イオンである場合がある（Br<sup>-</sup>はアクセプターである臭素が電子を受け取った状態にあるとして扱われる）。ここでは、ドナー分子（D）と陰イオン（A）からなり、組成がD<sub>2</sub>Aで表わされる有機導電体について考える。その結晶構造の模式図を図2に示す。一般にドナー分子は平面的な形状（図2では長細い長方形で表わしている）をしており、

結晶中ではそれらが積み重なることにより積層構造をとる。さらに、対成分となる陰イオン（図2では丸で表わしている）はドナー分子層間の隙間に存在する。したがって、典型的な有機導電体では、ドナー分子層と陰イオン層が交互に積み重なった結晶構造となっている。ここで、D<sub>2</sub>Aという組成について考えてみる。陰イオン（A）が-1価であるとすると、電気的中性を保つためにはドナー2分子で+1価とならなければならない。もし、+1価の電荷が十分に非局在化していれば、全てのドナー分子は均一の+0.5価の電荷を有する（…D<sup>0.5+</sup>D<sup>0.5+</sup>D<sup>0.5+</sup>D<sup>0.5+</sup>…）が、+1価の電荷がどこかに局在化していると、ドナー分子は不均一な+1価と0価の電荷を有する（例えば、…D<sup>0</sup>D<sup>+1</sup>D<sup>0</sup>D<sup>+1</sup>D<sup>0</sup>…）ことになる。つまり、金属のように電荷が非局在化している物質では、ドナー分子の価数は均一になるが、半

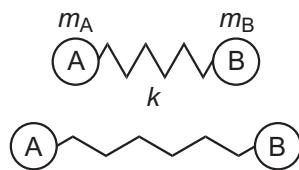


図1 2原子分子の振動。m<sub>A</sub>, m<sub>B</sub>は原子A, Bの質量, kは力の定数。

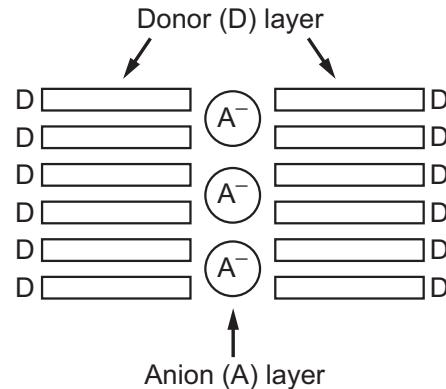


図2 ドナー分子(D)と陰イオン(A)からなるD<sub>2</sub>A型有機導電体の結晶構造の模式図。

導体のように電荷が局在化した物質では、電子間クーロン斥力のために、ドナー分子の価数が不均一になる場合があり、それを電荷秩序、あるいは、電荷分離などという。同じ分子でも価数が異なると、分子内の化学結合の強さが変化する。第1節で述べたように注目している分子振動の振動数は結合(力の定数  $k$ )が強くなれば高くなり、逆に結合が弱くなれば低くなるので、ここで分子振動に関する情報が得られる振動分光法の出番となるわけである。

それでは、実際に有機導電体に振動分光法が適用された例を見てみることにする。図3に示すTCNQは古くから知られているアクセプター分子で、中性状態では2重結合と単結合が図示された部分に配置されたキノイド骨格と呼ばれる構造をとる。ところが電子を1個受け取ると中心の6員環内の結合が2重結合と単結合の中間的なものに変化する。これはベンゼンと同様の状態(ベンゼノイド骨格)であり、ひとつの環の中で6個の $\pi$ 電子が非局在化することによる安定化が起きる。このためTCNQは電子を受け取りやすい性質を持つ。そのため様々なアルカリ金属との電荷移動錯体が合成され、その構造や物性が調べられている。

$C_2(TCNQ)_3$ 錯体[2]では、X線構造解析により結晶中に-1価のTCNQ分子に近い結合長を有する分子と0価(中性)のTCNQ分子に近い結合長を有する分子が存在することが分かっていた[3]。Girlandらは、 $C_2(TCNQ)_3$ 錯体の赤外・ラマンスペクトルを測定し、この錯体中において $TCNQ^-$ と $TCNQ^0$ が共存していることを見出している[4]。この研究は有機導電体において、電荷が不均一になっていることを振動分光法によって実証した初めての例となっている。また、松崎らは一連のTCNQ錯体のラマンスペクトルを測定し、TCNQのC=C伸縮振動である $v_4$ モード[5,6](振動分光学では、各振動モードに $v_i$ という名前が付けられる)の振動数と価数の間に線形関係が成り立つことを見出している[7]。振動数と価数が単純な線形関係で結ばれているのは不思議に思えるかもしれないが、中性子散乱[8]、X線散漫散乱[9]、分子の結合長[10]、XPS[11]から見積もった価数と一致していることからも、この関係式が存在することを裏付けている。このような関係式を用いると、未知試料中の分子の価数を分子振動の振動数から簡便に決定することが可能となる。

### 3. 室温付近で半導体-半導体転移を示す $(MeEDO-TTF)_2PF_6$

では、筆者が携わった研究を紹介する。 $(EDO-TTF)_2PF_6$ は280 Kで際立った分子変形を伴う金属-絶縁体転移を起こし、この転移ではパイエルス、電荷秩序化、陰イオン秩序化という3つの機構が協同的に発現していることが分かっている[12]。さらに、この錯体では超高速・高効率の光誘起絶縁体-金属転移が見出され、強い電子-格子(振電)相互作用の存在が指摘されている[13]。 $(EDO-TTF)_2PF_6$ についても本誌においても以前に紹介記事が掲載されているので、そちらも併せて参考されたい[14]。我々は、 $(EDO-TTF)_2PF_6$ のように多重不安定性を有し、外場に対して巨大応答を示す相転移物質の開拓を行うために、EDO-TTFと同程度のサイズと $\pi$ 電子系を有する類縁体の検討を行うことにした。手始めにEDO-TTFにメチル( $CH_3$ )基を1つ導入したドナー分子であるMeEDO-TTFの研究を始めた。MeEDO-TTFの研究を始めたときには、MeEDO-TTFは既知化合物であった[15]が、既報の収率を超えるMeEDO-TTFの合成法を確立し[16]、その錯体の物性研究にとりかかった。

MeEDO-TTFと $PF_6^-$ 陰イオンを含む電解溶液を電解酸化することにより、黒色粉末、暗緑色板状結

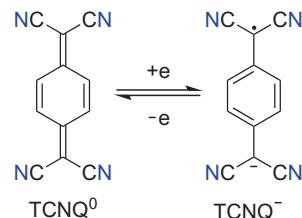
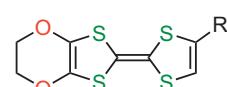


図3 TCNQ分子における電子の授受過程を化学構造式により表わしたもの。 $TCNQ^0$ は中性、 $TCNQ^-$ は陰イオンラジカルを表わしている。



EDO-TTF:  $R = H$   
MeEDO-TTF:  $R = CH_3$

晶、黒色板状結晶が得られる[17]。これら3種の錯体は、全て(MeEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>という組成を有しているが、表1に示すように黒色粉末は室温から半導体的導電挙動を示し、暗緑色板状結晶は金属一絶縁体転移、黒色板状結晶は半導体一半導体転移を示す。3種の錯体は電子遷移領域ではほぼ同じような吸収スペクトルを与えるものの、導電特性、磁気物性の違いを考えると3種の錯体の構造が異なっていると想像される。しかしながら、構造解析に成功しているのは黒色板状結晶のみであり、以下、黒色板状結晶の詳細について述べる。

表1. (MeEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の吸収スペクトル、導電特性、磁気物性 [17]

	吸収帯位置 ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	$\sigma$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$E_a$ (meV)	$\chi$ ( $\text{emu mol}^{-1}$ )
黒色粉末	3.1, 14, 32	3 (300 K), S <sup>a</sup> 30 (300 K)	100 (300 K)	3.9 (300 K)
暗緑色板状結晶	3.2, 14, 33	$T_{MI}^b = 200 \text{ K}$	16 (140 K)	2.3 (300 K)
黒色板状結晶	3.1, 14, 31	4 (305 K), S <sup>a</sup> 0.07 (300 K), S <sup>a</sup>	34 (305 K) 400 (300 K)	4.5 (305 K) 5.4 (300 K)

<sup>a</sup>Sは半導体を示す。<sup>b</sup> $T_{MI}$ は金属一絶縁体転移温度を示す。

図4に(MeEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>黒色板状結晶の電気抵抗率と磁化率の温度依存性を示す。昇温時には約304 K、降温時には約302 Kにおいて電気抵抗率が不連続な飛びを示した。また、高温相での活性化エネルギーは34 meV、低温相での活性化エネルギーは400 meVであり、相転移において電気伝導度が約60倍変化していることが分かった。したがって、この錯体は303 K付近で半導体一半導体転移を起こしている。

磁化率の温度依存性についても同様の不連続な飛びが見られる。また、305 K以上の高温相における磁化率の温度依存性は、金属的挙動を示す(MeEDO-TTF)<sub>2</sub>X (X = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>) 錯体の磁化率の温度依存性に似ていることが分かった。比較的大きな磁化率を考慮すると、電子相関により電荷が局在化していることをうかがわせる。

このような物性が発現するメカニズムを明らかにするために、この錯体の温度可変X線構造解析を行ったところ、幸運なことに昇温時の302 K、降温時の302 Kにおいて、低温相と高温相の構造解析に成功することができた。図5に(MeEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>黒色板状結晶の結晶構造を示す。高温相、低温相とともにMeEDO-TTFは1分子が結晶学的に独立であり、結晶構造はほぼ同じであった。また、高温相の構造は、金属的挙動を示す(MeEDO-TTF)<sub>2</sub>X (X = BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>) [16]と同形構造であることが分かった。MeEDO-TTF分子はc軸方向にはhead-to-head型で積み重なっており、b軸方向には隣接する分子間の硫黄原子の間にファンデルワールス半径よりの和よりも短い接触が見られた。したがって、MeEDO-TTF分子はbc面内に2次元的に配列している。また、一般的な有機導電体に見られるように、ドナーフィルム層と陰イオン層が交互に積み重なった構造をしていることが分かる。しかしながら、高温相と低温相のドナーフィルム層を詳しく見てみると、分子短軸方向から隣接する分子を眺めたとき、分子面のなす角 $\omega$ が異なっていることが分

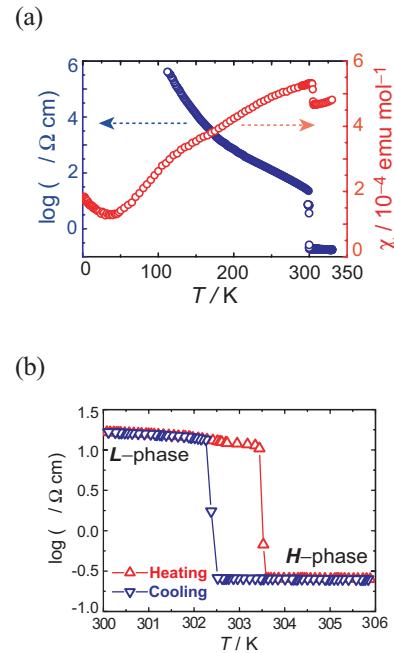


図4 (a) (MeEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>黒色板状結晶の電気抵抗率 ( $\rho$ ) と磁化率 ( $\chi$ ) の温度依存性。(b) 電気抵抗率で観測されたヒステリシスループ。図4以降の図は、文献17より許可を得て転載、または、一部改変。

かった。302 K で比較した場合、高温相では、 $\omega = 0^\circ$ 、すなわち、分子短軸方向に隣接する分子は平行に並んでいるが、低温相では、 $\omega = 4^\circ$ だけ分子面がねじれている。また、 $\text{PF}_6^-$  陰イオンについては、高温相では、ほぼ等方的な回転ディスオーダーが見られたが、低温相では、ディスオーダーの様子が 1 軸的になる。

302 K で得られた結晶構造（図 5(d)）を基にして、拡張ヒュッケル法により隣接する MeEDO-TTF 分子の最高被占軌道（HOMO）間の重なり積分を計算したところ、表 2 のようになった。高温相と低温相で分子短軸方向の分子面のなす角  $\omega$  が変化することを反映して、重なり積分  $c$  の値が低温相で小さくなっていることが分かる。また、 $\text{PF}_6^-$  塩と金属的挙動を示す  $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) の重なり積分値と比較すると、重なり積分  $s$ ,  $p$  は同程度であるが、重なり積分  $c$  が  $\text{BF}_4^-$  塩,  $\text{ClO}_4^-$  塩よりも小さく、絶対値が  $10 \times 10^{-3}$

以下になっている。つまり、この系では重なり積分の大きさとして、 $10 \times 10^{-3}$  という値が金属的挙動を示すか、あるいは、半導体であるのかの境界になっているようである。また、高温相と低温相の結晶構造を基にして強束縛近似によるバンド計算を行うと、図 6 に示すように見分けがつかないほど、ほぼ同じような結果が得られた。当然ながら、同形の  $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{BF}_4$  も同様のバンド計算の結果を与える[16]。したがって、結晶構造やそれに基づいた強束縛近似によるバンド計算の結果からは、 $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) が金属的であるのに対して、なぜ  $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{PF}_6$  が半導体であるのかを説明することはできない。そこで、振動分光法によりさらに解析を進めることにした。

表2.  $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) の導電性、HOMOの分子間重なり積分 ( $c$ ,  $s$ ,  $p$ )、バンド幅 ( $W$ ) [17]

X	導電性	$c / 10^{-3}$	$s / 10^{-3}$	$p / 10^{-3}$	$W / \text{eV}$
$\text{BF}_4^-$	金属	11.8	-5.1	8.3	0.80
$\text{ClO}_4^-$	金属	11.3	-5.2	8.5	0.79
$\text{PF}_6^-$ 高温相	半導体	-9.9	4.9	8.5	0.74
$\text{PF}_6^-$ 低温相	半導体	-9.2	4.9	-8.5	0.70

移動積分 ( $t$ ) は、HOMOのエネルギー ( $E$ ) と重なり積分 ( $S$ ) より、 $t = E \times S$  ( $E \approx -10 \text{ eV}$ ) として見積もられる。

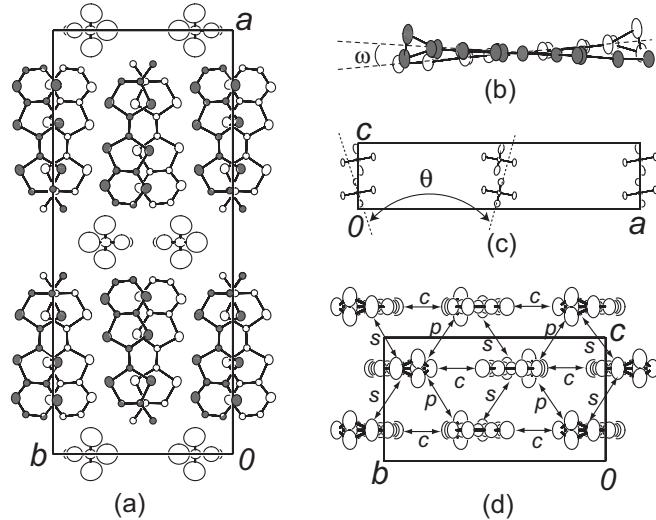


図5  $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{PF}_6$  黒色板状結晶の結晶構造。(a) 高温相の結晶構造を  $c$  軸方向から見た図 (302 K)。低温相の結晶構造を図示した場合、フッ素原子の温度因子以外はほぼ同じになる。 $z = 1/4$  にある MeEDO-TTF 分子は灰色にしている。(b) 低温相において分子短軸方向に隣接する MeEDO-TTF 分子を分子短軸方向から見た図。 $\omega$  は隣接分子間の分子面がなす角を表す。高温相では  $\omega = 0^\circ$ 、低温相では  $\omega = 4^\circ$  (302 K),  $6^\circ$  (110 K)。(c) 低温相における  $\text{PF}_6^-$  陰イオンの配列 (110 K)。点線は  $\text{PF}_6^-$  陰イオンが 1 軸回転をしているときの赤道面を表す。 $\theta$  は、 $x = 0$  と  $x = 1/2$  にある  $\text{PF}_6^-$  陰イオンの赤道面がなす角を表す。 $\theta = 19.9^\circ$  (302 K),  $20.8^\circ$  (110 K)。(d)  $x = 1/4$  にあるドナー分子層を  $a$  軸方向から見た図。 $c$ ,  $s$ ,  $p$  はドナー分子の HOMO 間の重なり積分を表す。

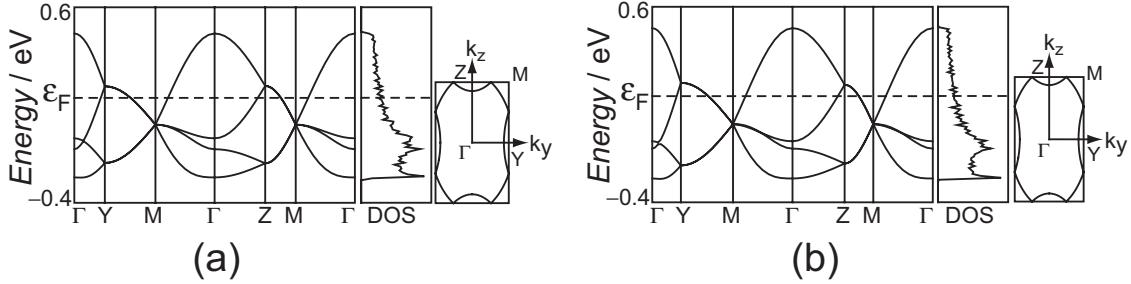


図6 強束縛近似によるバンド計算で得られたエネルギー分散, 状態密度 (DOS), フェルミ面. (a) 高温相. (b) 低温相.

TTF [18], BEDT-TTF [19], BEDO-TTF [20]といったMeEDO-TTFと親戚関係にあるような分子では, 分子の価数を決定するために, C=C伸縮モードの振動数がよく利用されている. これは, これらの分子のC=C伸縮モードが, 分子の価数に応じて敏感にシフトするからである.

そこで, MeEDO-TTF の振動スペクトルの測定とスペクトルの帰属のためにB3LYP/6-31G(d,p)法により, 分子軌道計算, 基準振動解析を行った. 図7にMeEDO-TTFのHOMOを示す. C=C結合の部分に着目してみると, 軌道の位相が同位相, すなわち, 結合性になっていることが分かる. このことは, HOMOから1つ電子が抜けると, 結合性軌道から電子が抜けるので, 結合が弱くなることを意味している.

では, 分子の価数が0価から+1価に変化したときに, どの程度振動数がシフトするであろうか. 基準振動解析によって得られたMeEDO-TTF<sup>0</sup> (0価)とMeEDO-TTF<sup>+</sup> (+1価)のC=C伸縮モードを図8に示す. 3つのC=C伸縮モードのうち, v<sub>9</sub>, v<sub>10</sub>モードはおおよそ5員環部分のC=C伸縮に関して, それぞれ, 同位相, および, 逆位相となっている振動モード, v<sub>11</sub>モードは, 5員環を架橋している中央のC=C結合の伸縮モードであるとみなすことができる. また, 価数が0価から+1価に変化すると, v<sub>9</sub>, v<sub>10</sub>, v<sub>11</sub>モードは, それぞれ, 94, 88, 144 cm<sup>-1</sup>程度低波数シフトすると予想された. これほど大きくシフトすれば, 市販の分光計でも精度よく価数の違いを検出できるはずである.

図9に室温で測定した赤外スペクトルを示す. まず, MeEDO-TTF 中性と(MeEDO-TTF)FeBr<sub>4</sub>のスペクトルに注目してみる. これらのスペクトルは, それぞれ, MeEDO-TTF<sup>0</sup>とMeEDO-TTF<sup>+</sup>のスペクトルである. このスペクトル領域には, C=C伸縮振動であるv<sub>9</sub>, v<sub>10</sub>, v<sub>11</sub>モード以外に, CH<sub>2</sub>はさみ(v<sub>12</sub>, v<sub>14</sub>), CH<sub>3</sub>変角(v<sub>13</sub>, v<sub>15</sub>, v<sub>16</sub>), CH<sub>2</sub>縦ゆれ(v<sub>17</sub>, v<sub>18</sub>), CH<sub>2</sub>ひねり(v<sub>19</sub>, v<sub>20</sub>)に帰属されるバンドも観測されるが, これらはC=C伸縮モードとオーバーラップすることなく波数から容易に区別することができる. また, MeEDO-TTF<sup>0</sup>からMeEDO-TTF<sup>+</sup>へ1電子酸化されると, 基準振動解析で予想されたようにC=C伸縮

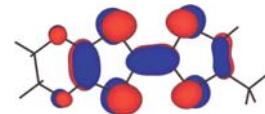
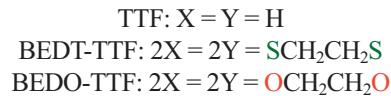
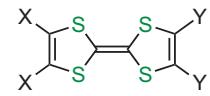


図7 MeEDO-TTF の HOMO.

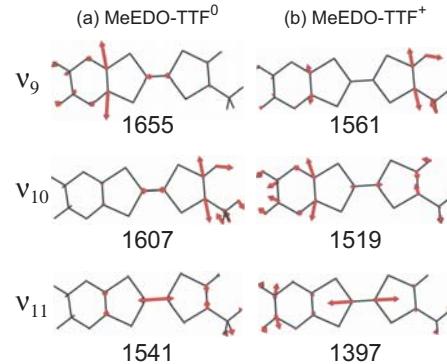


図8 MeEDO-TTF<sup>0</sup>と(b) MeEDO-TTF<sup>+</sup>のC=C伸縮モード. 各モードの下の数値は計算によって得られた波数 (cm<sup>-1</sup>).

モードは低波数側へシフトし、 $\nu_9$ ,  $\nu_{10}$ の相対強度の逆転が起きることが分かった。MeEDO-TTF 分子の値数 ( $\rho$ ) と波数 ( $\tilde{\nu}$ ) の間に線形関係が成り立つと仮定すると、次の関係式が得られる。

$$\tilde{\nu}_9(\rho)/\text{cm}^{-1} = 1548 + 100 \times (1-\rho) \quad (2)$$

$$\tilde{\nu}_{10}(\rho)/\text{cm}^{-1} = 1503 + 118 \times (1-\rho) \quad (3)$$

では、 $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{PF}_6$  のスペクトルを見てみよう。ここでは室温で測定をしているので、低温相を観測していることになる。スペクトルは完全に  $\text{MeEDO-TTF}^0$  と  $\text{MeEDO-TTF}^+$  の重ね合わせとはなっていないが、0 値に近い MeEDO-TTF 分子と +1 値に近い MeEDO-TTF 分子が共存していると解釈される。 $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{PF}_6$  では、+1 値に近い MeEDO-TTF 分子の  $\nu_9^+$ ,  $\nu_{10}^+$  モード（以下、+1 値に近い分子の振動モードは上付き文字の+で示す）が  $1558, 1523 \text{ cm}^{-1}$  に観測されているので、式(2), (3)を適用すると、 $\nu_9^+$ ,  $\nu_{10}^+$  モードから、それぞれ、+0.9<sub>0</sub>, +0.8<sub>3</sub> 値と求まる。また、 $1625 \text{ cm}^{-1}$  に観測されているバンドは、0 値に近い分子の  $\nu_9^0$ 、または、 $\nu_{10}^0$  モード（以下、0 値に近い分子の振動モードは上付き文字の 0 で示す）に帰属される。このバンドが  $\nu_9^0$ 、または、 $\nu_{10}^0$  モードであると仮定すると、式(2), (3)から、それぞれ、+0.2<sub>3</sub>, -0.0<sub>3</sub> 値と求まる。したがって、室温（低温相）の X 線構造解析では、全ての分子が等価、すなわち、同じ電荷を有すると解釈されたが、赤外スペクトルでは、+1 値に近い分子と 0 値に近い分子が共存していることが分かった。このことを、第 2 節でも述べたように電荷の不均化という。

図 10 に  $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{PF}_6$  と関連物質のラマンスペクトルを示す。 $(\text{MeEDO-TTF})\text{FeBr}_4$  と MeEDO-TTF のラマンスペクトルから、

$$\tilde{\nu}_9(\rho)/\text{cm}^{-1} = 1553 + 96 \times (1-\rho) \quad (4)$$

$$\tilde{\nu}_{10}(\rho)/\text{cm}^{-1} = 1531 + 93 \times (1-\rho) \quad (5)$$

$$\tilde{\nu}_{11}(\rho)/\text{cm}^{-1} = 1415 + 118 \times (1-\rho) \quad (6)$$

という関係式が得られる。

$\text{PF}_6$  錯体の相転移温度直上の 310 K (高温相) にお

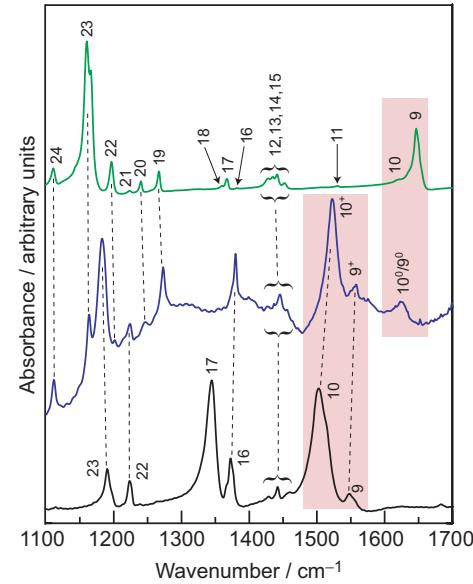


図9 室温で測定した赤外スペクトル (KBr 錠剤法)。番号は、各振動モードの番号を示す。C=C 伸縮モードは桃色の帯で示している。 $\text{MeEDO-TTF}$  (緑),  $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{PF}_6$  (青),  $(\text{MeEDO-TTF})\text{FeBr}_4$  (黒)。

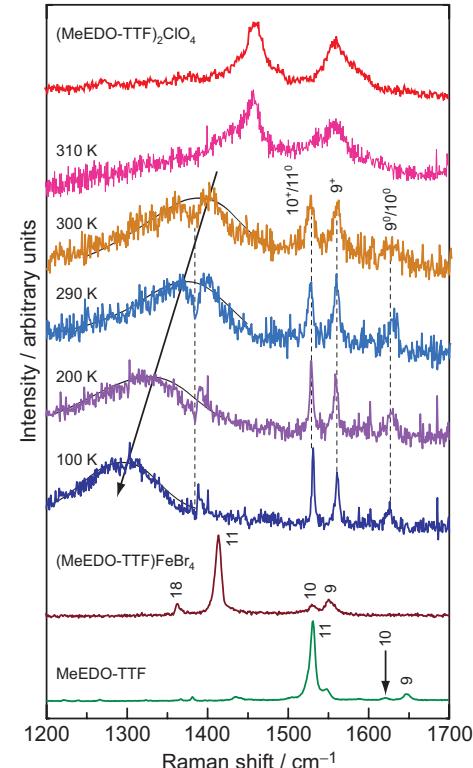


図10  $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{PF}_6$  の温度可変ラマンスペクトル。 $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{ClO}_4$  (赤),  $(\text{MeEDO-TTF})\text{FeBr}_4$  (茶), MeEDO-TTF (緑) のスペクトルも併記している。各振動モードの番号の上付き文字の+, 0 は、それぞれ、+1 値に近い分子, 0 値に近い分子を表わす。

けるスペクトルを見てみると、金属的挙動を示す  $\text{ClO}_4$  錯体のスペクトルに酷似していることが分かる。ただし、 $\text{PF}_6$  錯体も  $\text{ClO}_4$  錯体もスペクトルが幅広であることと、式(4), (5), (6)を観測されたバンドに適用しても、+0.5 値からずれてしまうことを考えあわせると、電荷の不均化が起きているものの、電荷は完全には局在化しておらず揺らいた状態にあること示している[21b]。

相転移温度直下の 300 K (低温相) では、310 K のスペクトルと様変わりし、 $1400 \text{ cm}^{-1}$  付近の非常に幅広なバンドと  $1500 \text{ cm}^{-1}$  以上に鋭いバンドが観測された。温度低下に伴い、非常に幅広なバンドは明瞭な低波数側へのシフトを示し、他の鋭いバンドについては、波数シフトはほとんどないが、先鋭化が見られた。非常に幅広なバンドの詳細については明らかになっていないが、電荷秩序状態において電子一分子振動結合の大きな振動モードでしばしば観測される特徴[21]に似ているので、同様の起源であると考えている。

100 K での各バンドの観測値に式(4), (5), (6)を適用した結果を表 3 にまとめた。室温における赤外スペクトルを測定した結果、MeEDO-TTF 分子の値数は、0 から+1 の間で、かつ、0 値、+1 値に近いと考えられる。

したがって、赤外スペクトルの結果を考慮すると、完全な帰属には至らないものの  $1531 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは、 $v_{10}^+$ 、または、 $v_{11}^0$  モード、 $1561 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは、 $v_9^+$  モード、 $1625 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは、 $v_9^0$ 、または、 $v_{10}^0$  モードと帰属される。 $+1$  値に近い分子と 0 値に近い分子の振動モードが同時に観測されているので、明確な電荷の不均化が起こっていると考えられる。

以上から、 $\text{PF}_6$  塩の高温相では電荷の不均化があるものの、電荷は完全には局在化しておらず揺らいた状態にあり、低温相では、電荷が局在化した状態にあることが分かった。すなわち、電荷揺らぎの程度が、構造相転移に伴って変化しているということが明らかになった。また、電荷の不均化が起る要因としては、この系の移動積分が小さく、移動積分と電子間クーロン斥力が拮抗した状態にあることが推察される。

#### 4. おわりに

本稿では、赤外吸収分光法やラマン分光法といった振動分光法が、分子内にある原子間の力の定数の違い（化学結合の強さ）を敏感に検出できることを説明した。さらに、これを利用することにより有機導電体において電荷不均化という現象を市販の装置で簡便に検出できることを示した。 $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{PF}_6$  の例のように通常の X 線構造解析では、電荷の不均化を検出できないこともある。これは、X 線構造解析の測定のタイムスケールが振動分光法のそれよりも長いことや、熱揺らぎ、ディスオーダーにより電荷が不均化した状態が隠されてしまうからである。今回は紙面の都合上紹介できなかつたが、電荷不均化を実験的に検出する方法として X 線構造解析や振動分光法以外に、物理の分野では NMR [22] もよく用いられている。また、物質を合成するという化学者の立場から見ると、陰イオンを置換することにより微妙に移動積分の大きさを制御し、 $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) が金属と半導体の境界付近に位置する物質であることを示した。相転移物質を開拓するという観点からは、このように物性パラメーターを制御し、何らかの物性パラメーターが拮抗した境界ギリギリの物質を合成するというのが 1 つの指針になるとを考えられる。最後に、本稿をきっかけとして振動分光法を皆様の研究にご活用いただければ幸いである。

表 3.  $(\text{MeEDO-TTF})_2\text{PF}_6$  における分子の値数 (100 K)<sup>a</sup> [17]

	$1531 \text{ cm}^{-1}$	$1561 \text{ cm}^{-1}$	$1625 \text{ cm}^{-1}$
$v_9$	+1.2 <sub>3</sub>	+0.9 <sub>2</sub>	+0.2 <sub>5</sub>
$v_{10}$	+1.0 <sub>0</sub>	+0.6 <sub>8</sub>	-0.0 <sub>1</sub>
$v_{11}$	+0.2 <sub>2</sub>	-0.2 <sub>4</sub>	-0.7 <sub>8</sub>

<sup>a</sup> 不合理的な帰属は赤字で示した。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり共同研究者の邵向鋒博士, 矢持秀起教授, および, 理学研究科化学専攻有機物性化学研究室の皆様には有益な議論をしていただいた。また, ラマンスペクトルの測定では, 分子科学研究所の壳市幹大博士, 薬師久彌教授のお世話になった。この場をお借りして感謝したい。本研究は, 特定領域研究 (No. 1573215), 21世紀 COE プログラム (No.15205019), 学術創成研究 (No. 18GS0208), ERATO (腰原非平衡ダイナミクス) の助成を受けて行われた。

## 参考文献

- [1] (a) P. W. Atkins 著, 千原秀昭, 中村亘男 訳, 物理化学(下) 第6版, 東京化学同人(2001); (b) D. W. Ball 著, 田中一義, 阿竹徹 監訳, 物理化学(下), 化学同人(2005); (c) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill 著, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修 訳, 有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR, UV の併用—第5版, 東京化学同人(1992); (d) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh 著, 野村正勝 監訳, 有機化学のためのスペクトル解析法, 化学同人(2000); (e) 中川一郎, 日本分光学会 測定法シリーズ 16 振動分光学, 学会出版センター(1987) .
- [2] L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3374 (1962).
- [3] C. J. Fritchie, P. Arthur, Acta Cryst., **21**, 139 (1966).
- [4] A. Girland, R. Bozio, C. Pecile, Chem. Phys. Lett., **25**, 409 (1974).
- [5] R. Bozio, A. Girland, C. Pecile, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **71**, 1237 (1975).
- [6] M. S. Khatkale, J. P. Devlin, J. Chem. Phys., **70**, 1851 (1979).
- [7] S. Matsuzaki, R. Kuwata, K. Toyoda, Solid State Commun., **33**, 403 (1980).
- [8] (a) R. Comès, S. M. Shapiro, G. Shirane, A. F. Garito, A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett., **35**, 1518 (1975); (b) R. Comès, S. M. Shapiro, A. F. Garito, A. J. Heeger, Phys. Rev. B, **14**, 2376 (1976).
- [9] (a) J. P. Pouget, S. K. Khanna, F. Denoyer, R. Comès, Phys. Rev. Lett., **37**, 437 (1976); (b) S. Kagoshima, T. Ishiguro, H. Anzai, J. Phys. Soc. Jpn., **41**, 2061 (1976); (c) S. K. Khanna, J. P. Pouget, R. Comes, A. F. Garito, A. J. Heeger, Phys. Rev. B, **16**, 1468 (1977).
- [10] S. Flandrois, D. Chasseau, Acta Cryst., **B33**, 2744 (1977).
- [11] I. Ikemoto, T. Sugano, H. Kuroda, Chem. Phys. Lett., **49**, 45 (1977).
- [12] A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, J. Mater. Chem., **12**, 2600 (2002).
- [13] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, S. Koshihara, Science **307**, 86 (2005).
- [14] 矢持秀起, 京都大学低温物質科学研究センター誌, **7**, 3 (2005).
- [15] A. Miyazaki, T. Enoki, Synth. Met., **120**, 939 (2001).
- [16] X. F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, A. D. Dubrovskiy, A. Otsuka, T. Murata, Y. Yoshida, G. Saito, S. Koshihara, J. Mater. Chem., **18**, 2131 (2008).
- [17] X. F. Shao, Y. Nakano, M. Sakata, H. Yamochi, Y. Yoshida, M. Maesato, M. Uruichi, K. Yakushi, T. Murata, A. Otsuka, G. Saito, S. Koshihara, K. Tanaka, Chem. Mater., **20**, 7551 (2008).
- [18] S. Matsuzaki, T. Moriyama, K. Toyoda, Solid State Commun., **34**, 857 (1980).
- [19] (a) H. H. Wang, J. R. Ferraro, J. M. Williams, U. Geiser, J. A. Schlueter, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1893 (1994); (b) T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yamamoto, K. Yakushi, A. Kawamoto, H. Taniguchi, J.

- Phys. Chem. B, **109**, 15226 (2005).
- [20] O. Drozdova, H. Yamochi, K. Yakushi, M. Uruichi, S. Horiuchi, G. Saito, J. Am. Chem. Soc., **122**, 4436 (2000).
- [21] (a) K. Yamamoto, K. Yakushi, K. Miyagawa, K. Kanoda, A. Kawamoto, Phys. Rev. B, **65**, 085110 (2002);  
(b) T. Yamamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, Phys. Rev. B, **73**, 125116 (2006).
- [22] T. Takahashi, Y. Nogami, K. Yakushi, J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 051008 (2006).

### 著者略歴



中野 義明 (Yoshiaki NAKANO)  
京都大学低温物質科学低温センター 助教

1977年大阪生まれ。2000年3月、京都大学工学部卒業。2002年3月、京都大学大学院工学研究科修士課程修了。2005年3月、京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士（工学）。2005年4月、京都大学低温物質科学研究センター教務補佐員、同年7月、同研究センター講師（研究機関研究員）、同年10月、同研究センター研究員（学術支援）、同年12月、同研究センター講師（研究機関研究員）。2008年4月、同研究センター研究員（研究機関）、同年7月、京都大学物質一細胞統合システム拠点研究員（科学研究）。2009年4月より同研究センター助教（現職）。