

(1) ラマン散乱でこの錯体の構成分子である TCNQ のある全対称モードの圧力変化を調べた。この振動モードは電子を一個受け取ることによって大きく低エネルギーシフトすることが知られている。錯体を形成したときこのモードは圧力を加えると急激に低エネルギーすることから、電荷移動量は増える傾向にあることがわかった。

(2) 分子内の全対称モードは赤外不活性であるがドナー分子とアクセプター分子が対をつくって二量体化すると赤外活性化することが知られている。二量体化の度合は吸収強度より知られる。この錯体において DBTTF 分子の全対称モードの弱い吸収がすでに一気圧で見られる。圧力をかけていくとこの吸収は徐々に増えていくことがわかった。

(3) 可視吸収スペクトルはこの錯体の分子内電子遷移から電荷移動に関する情報を与える。常温常圧でこの錯体の吸収スペクトルは中性分子の重ねあわせとほぼ同じであるからこの錯体は中性相にあることがわかる。圧力の増加とともに $Z = 1$ の DBTTF によると思われる吸収がわずかに誘起されてきた。

以上の結果より構造相転移前の圧力範囲に限ると、圧力の増加と共に電荷移動量はわずかに増加して中性相の中で価数転移が生じる。普通、二量体化は中性イオン性転移と同時に起きるがこれはイオン性相では一次元鎖上の各分子が一個の不对スピンをもっているのでスピンパイエルズ転移を起こすのと同じ状況ができるからである。DBTTF-TCNQ において二量体化が圧力に対して連続的に起こるのは電荷移動量が中性相でわずかしき変化しないことと関係しているように思われる。

2. 超高压下のメスバウアー効果

阿 部 智 之

反強磁性物質である CaFeO_3 の室温 ^{57}Fe メスバウアー効果測定を行うと、鉄は常磁性で 4 価のアイソマーシフト値を示す。4K でメスバウアー効果測定を行なうと 2 種類の磁気分裂成分が現われ、 $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ に解離したことを示す。反強磁性物質である SrFeO_3 に対してメスバウアー効果測定を行うと、4K まで鉄は 4 価であり、1 種類の磁気分裂を示す成分のみが観測される。また、 SrFeO_3 、 CaFeO_3 はペロブスカイト構造で Fe-O-Fe が 180° の結合をしているが、お互いを混晶にすると 4K で $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ に解離することも知られている¹⁾。 CaFeO_3 は SrFeO_3 より単位胞当たりの分子容積が小さく、Ca を SrFeO_3 の Sr を Ca で置換すると格子が縮み、その事から $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ の解離が起こりやすくなっていると解釈することができる。高压実験を行い、原子間距離を縮めることができれば分子容積の大きな SrFeO_3

でも $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ の解離が起こるかも知れないとされ、本研究を行うことにした。

常温での SrFeO_3 に対する高圧実験結果から、常圧で常磁性成分のみが観測されたが、平均圧 18GPa で磁気分裂した成分が現われ始め、圧力とともに内部磁場が大きくなり、平均圧 53GPa で飽和し、かつ磁気分裂した成分のみが観測され、鉄は 4 価のままである。また、高圧下 X-ray 回折実験から、40 GPa まで構造相転移は起こらない。このことから、高圧下では Fe-O-Fe の距離が縮むことによって鉄同志の超交換相互作用が強まり、ネール温度が室温まで上昇したことが考えられる。同様の実験を CaFeO_3 に対しても行った結果、20GPa まで常磁性成分のみが観測されたが、30GPa で磁気分裂を示す成分が現われ始め、圧力を上げて内部磁場の大きさはかわらず、50GPa まで鉄は 4 価で内部磁場 16T の磁気分裂したスペクトルを示す。High-Spin 状態での 4 価の鉄の内部磁場の値 33T よりずっと小さい値を示している。また、高圧下 X-ray 回折実験から、30GPa 付近で構造相転移が観測された。 CaFeO_3 は SrFeO_3 とは異なる挙動を示し、構造相転移によって、磁気分裂が起こったと考えられる。

これらより高圧下の 4 価の鉄の磁性について議論する。

1) M.Takano, Bulletin of the Institute for Chem. Res., Vol.61, No.5~6, 1983

3. NaCl(100)表面での内殻励起子による共鳴光電子放出

井 上 万理子

NaClをはじめとする多くのアルカリハライドについて光電子分光法を用いた内殻励起子の研究がなされており、表面内殻励起子による共鳴光電子放出が観測されている。励起光のエネルギーを内殻励起子生成エネルギー付近で変化させてやると直接光電子放出の他に内殻励起子状態を中間状態とする共鳴放出が起こる。表面ではバルクとは異なった内殻励起子準位が生じているため、CIS及びCFSスペクトルではバルクとは異なったエネルギー位置に表面内殻励起子によるピークが見られる。そして、NaClでは $2p \rightarrow 3s$ の遷移によって内殻励起子が生じるが、バルクのNaイオンが O_h 対称の結晶場に支配されているのに対し表面では C_{4v} の結晶場に支配されているため、表面内殻励起子の準位は分裂し、その各々に共鳴する放出のピーク強度は入射光の偏光に依存する。[1]