

修士論文

電荷移動錯体の高圧下における
反射スペクトル

井田 隆

(1982)

東京大学

目次

I. 序論	1
References 1) ~ 3)	4
II. 電荷移動錯体の高圧下における反射	
スペクトル	5
II-1. 序	5
II-2. 装置	8
① ダイヤモンド・アンギル・セル	8
② 光学系	9
II-3. 実験	11
① $\text{P}^{\circ}\text{Li}^{\circ} - \text{TCNQ}$	11
② $\text{P}^{\circ}\text{Li}^{\circ} - \text{TCNE}$	19
③ $\text{P}^{\circ}\text{Li}^{\circ} - \text{HCB}^{\circ}$	28
④ $\text{DBTTF} - \text{TCNQ}$	33
References 4) ~ 37)	43
IV. 反射スペクトル測定装置の自動制御	
し	47

Ⅳ-1. 序	47
Ⅳ-2. 自動測定システム	49
① モノクロメータの制御	50
② XYZステージの制御	51
③ ロック・イン・アンプの制御	52
④ データコントローラの交換	53
⑤ キュビング周波数の切り替え	53

Ⅳ. 謝辞	55
-------	----

目	56
---	----

表	79
---	----

I. 序論

π型電荷移動錯体は、この構造により、交互積層型 (mixed-stack) と分離積層型 (segregated-stack) とに分類される。

TTF-TCNQ など、有機導電体と呼ばれ、この型は導体に属する。この型の電荷移動錯体は、しばしば室温付近で金属的な電気伝導を示し、多くは低温で絶縁体に相転移する。しかし、TMTSF や BEDT-TTF のようなカル塩では、極低温で超伝導相へ相転移するものも見つかっており、関心を集めている。

一方、交互積層型電荷移動錯体に関しては、1981年に Torrance が「高圧下における中性-イオン性相転移 (N-I 転移) という新しい現象を報告し、注目された¹⁾。

N-I 転移は、既に1965年に McConnell が「により理論的に予想された²⁾。しかし、この現象が実験的に見出されたのは、Torrance が「報告が最初である。彼らは、ある種の

交互積層型電荷移動錯体は、数kbar~数十kbarの圧力を印加することにより、色が変化することを発見した。彼らの解釈によれば、これは電子供与体分子（ドナー）または電子受容体分子（アクセプター）の分子内励起吸収が、中性からイオン性への相転移に伴い、低波数側へ移動することによるものである。このとき色の変化の認められた錯体は10種あるが、この中で特にTTF-クロロニルは、圧力を印加する代わりに温度を下げることによ、これも中性からイオン性への相転移の起こることから、た³⁾と³⁾と³⁾と、この錯体の低温での相転移に関しては、電子スペクトル、振動スペクトル、X線回折、電気伝導度などのいろいろな測定手段により詳しく調べられている。しかし、高圧での相転移に関しては、実験技術上の困難により、ごく最近研究が進んで来たばかりである。

このN-I転移と呼ばれ現象は、基本的には、高圧ないし低温での格子収縮に伴い分

子間のクーロン相互作用が増加することによ
 りと考へらる。これは、電荷移動錯体
 の電子状態に分子間の相互作用が大なる影響
 を及ぼすという点で興味深い。

本研究では、いくつかの交互積層型電荷移
 動錯体の高圧下における反射スペクトルを測
 定することにより、格子の収縮による分子間
 の相互作用の増加が、凝集体としての電荷移
 動錯体の電子構造に、どのように反映される
 かについて調べた。高圧セルとしてダイヤモ
 ンド・アンビル・セルを用い、数kbar~数十
 kbarの静水圧下における単結晶試料の偏光反
 射スペクトルを得た。また、これに並行
 して、可視~近赤外の反射スペクトル測定系
 の自動化を行い、測定精度の向上、測定時間
 の短縮、実験操作の簡便化を図った。

本論文では、II章で高圧下における電荷移
 動錯体の反射スペクトルの測定の結果および
 考察について述べ、III章では、反射スペクト
 ル測定系の自動化について説明する。

References 1) ~ 3)

- 1) J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Lee, Phys. Rev. Lett. 26, 253 (1981)
- 2) H. M. McConnell, B. M. Hoffman and R. M. Metzger, Proc. N. A. S. 53, 46 (1965)
- 3) J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee and P. Batail, Phys. Rev. Lett. 42, 1040 (1981)

II. 電荷移動錯体の高圧下における反対ス パクトルの測定

II-1. 序

分子性結晶は構成分子が主にファン・デル
ワールスカにより結びついた結晶である。レ
がし、電荷移動錯体(CT錯体)は、これに
加えて、構成分子の間の軌道の重なりを通い
て電荷移動相互作用(CT相互作用)を持
っている。CT相互作用はCT錯体の結晶構造
や光学的性質、電気的性質などに大きな影
響を及ぼしていることが知られている^{4),5)}。

CT相互作用の強さは、共鳴積分 τ あるいは
CT積分(t)によることが知られている。一般に交互
積層型電荷移動錯体については、 τ は0.1~
0.4eVの程度であると見積もられているが、各
分子の軌道の対称性の違いなどにより、 τ は
多様な値をとる。

分子凝集体としてのCT錯体の物性を特徴
づけるもうひとつの量は、隣接サイト間の τ

ーロン・エネルギー (V) あるいはマーデルン
 グ・エネルギー (E_M) がある。一次元で等間
 隔に分子が並んでいいる場合、 $E_M = \alpha V$ ($\alpha =$
 $2 \ln 2 \approx 1.38$) となる。 V の大きさは一般に
 $3 \sim 4 \text{ eV}$ と見積らる。

②、CT錯体に圧力を印加すると、定性的
 には格子が収縮することにより V も増
 大する。10 kbar程度の圧力では、典型的なC
 T錯体結晶の線圧縮率は分子の積み重なり
 の方向で $0.004 \sim 0.005 \text{ kbar}^{-1}$ 、 z と垂直の方
 向では $0.002 \sim 0.003 \text{ kbar}^{-1}$ の程度である。^{b), 9)} さ
 らに、積み重なりの間隔 (u) の変化に対する
 V の変化は、オーダーとして $\partial V / \partial u = 0.1 \sim$
 0.4 eV \AA^{-1} であると考へらる。^{9)~9)} V の変化も、
 $\partial V / \partial u = 0.2 \sim 0.3 \text{ eV \AA}^{-1}$ の程度である。そ
 こで、分子の積み重なりの間隔が $3 \sim 4 \text{ \AA}$ であ
 ることを考慮して、例えば10 kbarの圧力下で
 の V の増加は、とくに 0.05 eV (400 cm^{-1})
 の前後の値をとると考へらる。

ガリヤモッド・アンビル・セルを用いるこ

とにより、数十kbarとい、高圧下におい
 ても反射スペクトルを測定するに
 ことが可能とな
 った。しかし、実験技術上困難な
 点も多く、高圧下における電
 荷移動錯体の反射スペ
 クトルを測定した例は少い。

II-2. 装置

① ダイアモンド・アンビル・セル

ダイアモンド・アンビル・セルは、当研究室において上坂らにより製作された Bassett 型¹⁰⁾のセルに若干の改良を加えて用いた。ガスケットには、Inconel X-750 の 0.5mm 厚の板に 0.5mm 中の穴を開けたものを用いた。

圧力媒体は当初 $\text{P} \cdot \text{N} \cdot \text{I} \cdot \text{P} \cdot \text{N}$ の 1対1の混合溶媒を用いていたが、これは非常に揮発性が高いため取扱いが困難である。圧力媒体には、数十 kbar とし、圧高圧でも凝固することなく、化学的に不活性であることも要求されるので、不揮発性の潤滑油（炭化水素系）を圧力媒体として用いることを試みた。

しかし、高圧下における反射スペクトル測定により試料の光学定数を求めるためには、圧力媒体の各圧力下における屈折率のデータが必要である。 $\text{P} \cdot \text{N} \cdot \text{I} \cdot \text{P} \cdot \text{N}$ については、文献値¹²⁾の内挿により各圧力下におけ

2 屈折率を求めたが、この後、反射スペクトル測定装置の改良に伴い、ガスヤモニド-圧力媒体界面の反射率を測定することにより、容易に媒体の屈折率を求めらるゝことがわかった。ただし、このとき反射率標準として、ガスヤモニド-空気界面を用いる。ガスヤモニドの反射率は、近赤外-可視の範囲では、次のような分散を仮定すると、よく再現できる。

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{-S_1 \tilde{\nu}_1^2}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_1^2 + i\Gamma_1 \tilde{\nu} \tilde{\nu}_1}$$

ただし、 ϵ は誘電率、 $\tilde{\nu}$ は光の波数、 $\epsilon_{\infty} = 2.094$ 、 $\tilde{\nu}_1 = 49.154 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\Gamma_1 = 0.24077$ 、 $S_1 = 3.3278$ である。圧力媒体（潤滑油）の屈折率の測定例を図1に示す。

② 光学系

当研究室において既に井口・葉師らにより開発した偏光顕微反射分光光度計¹¹⁾を用いた。ただし、反射スペクトルの測定に並行して、

若干の改良を加えてゐる。このついては第
四章が詳しく述べてゐる。

高压下における反射スペクトルを測定する
際には、ダイヤモンドの面からの迷光を分離
するために、対物レンズの中心部に円形のマ
スクを取り付けてゐる。従来は経験的に迷光
の分離ができてゐると見なしてゐたが、より
積極的な性能評価を試みた。

ダイヤモンド・アニhilセルを光学系に
対して、光軸方向に動かし、ときの反射光の
強度変化を図2に示す。実際には試料の厚さ
や圧力媒体の屈折率、ガスケットの厚さの変
化、光の波長などにより条件は異なるが、少
くとも理想的にセツティングを定める場合に
は、完全に迷光を分離することができると
が確認できている。

II-3. 実験

① パリレン-TCNQ (1:1)

この錯体の結晶構造は、図3に示すように、電子供与体（ドナー）であるパリレン分子と電子受容体（アクセプター）であるTCNQ分子がa軸方向に交互に積み重な、左形になり、¹³⁾空間群は $P2_1/b$ が単斜晶形だが、 $\alpha = 90.4^\circ$ と斜方晶形に近い。[011]方向および[0 $\bar{1}$ 1]方向には同種分子が並んでいる。

この錯体は、1981年のTorranceらの報告によれば、加圧しても色の変化の認められないものである。しかし、酸化還元電位からも電荷移動吸収帯のエネルギーからも、ドナーのイオニ化ポテンシャルとアクセプターの電子親和力との差は、パリレン-TCNEとほぼ同程度だと見積もられている。パリレン-TCNEでは加圧したときの色の変化が見つか、¹³⁾の通り、この錯体も何らかの変化を起し、¹³⁾も良士さうである。

①-a. 試料の調製

既に当研究室で作成しておいた結晶をクロホルムに溶解し、蒸発法により暗緑色の針状晶を得た。 $\sim 150 \times \sim 200 \mu\text{m}^2$ の大きさの面を持つ結晶を選び、この面の半分に銀を蒸着し、銀の蒸着膜を反射率100%の標準面とした。

①-b. 測定

圧力媒体としてペンタニールイソペンタン混合溶媒を用いた。0kbar, 10kbar, 24kbar での $\parallel a$, $\perp a$ 方向の偏光反射スペクトルを測定した。圧力媒体の屈折率は、各圧力においてそれぞれ 1.38, 1.53, 1.59 と見積もられた。

②-c. 結果と考察

$\parallel a$, $\perp a$ に対応する偏光の反射スペクトルの圧力変化を、それぞれ図4と図5に示す。ただし、図4中の実線は、述べあるカーブ・フットネッシングにより計算して得たスペクトルである。加圧前(0kbar)のスペクトルは、既に測定しておいた試料-空気界面の反射スペクトル⁽⁴⁾とほぼ一致している。ただし、図4

に示したものは試料-媒体界面の反射率であるから、反射スペクトルとのものは多少変形してゐる。

11aの反射スペクトル(図4)には、 $10.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近には、主として電荷移動吸収帯のピークが現れてゐる。 $12 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に肩が出てゐるが、これは振動構造に基づくものだと考えらる¹⁴⁾。

電荷移動吸収帯(CT帯)については、Lorentzianによるカーブ・フィットニングをおこなった。モデル関数は、次の形のものである。

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{-S_j \tilde{\nu}_j^2}{\tilde{\nu}^2 - \tilde{\nu}_j^2 + i\Gamma_j \tilde{\nu} \tilde{\nu}_j} \quad (1)$$

$$R = \frac{|\epsilon| - \sqrt{2} n_0 [\text{Re}(\epsilon) + |\epsilon|]^{1/2} + n_0^2}{|\epsilon| + \sqrt{2} n_0 [\text{Re}(\epsilon) + |\epsilon|]^{1/2} + n_0^2} \quad (2)$$

ただし、 $\tilde{\nu}$ は光の波数、 ϵ は複素誘電率、 R は反射率、 n_0 は媒体の屈折率で、 $\tilde{\nu}_j$ 、 Γ_j 、 S_j 、 ϵ_{∞} がカーブ・フィットニングパラメータである。図4に見らるようには、振動子2つで概収束

測値をよく再現する。フィッティングのデータを表1に、計算により得た光学的伝導度スペクトルを図6に示す。1番目のピーク的位置 ($\tilde{\nu}_1$) は常圧で $10.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ であり、10, 24 kbar ではそれぞれ $10.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $10.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ となり、ほとんどピークのシフトは認められない。しかし、高圧下における格子の収縮にともなう分子間の相互作用の変化を考慮すれば、CT帯のピーク的位置に変化の現れないことは、むしろ興味深いものである。

さらに、常圧下での結晶構造のデータ¹³⁾ ($V = 1154 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $a = 7.32 \text{ \AA}$) を用いてCT帯の振動子強度 (f) を計算した。ただし、Lorentzian はかなり裾が広いので、 f の値を過大評価している可能性は高い。また、高圧では当然格子が収縮しているの、この影響も考慮すべきであろう。ここでは高圧での格子定数を実験的に求めることはできなかったが、TTF-クロロニルについて高圧での格子定数の変化が求まり、これら¹⁴⁾、このテ

- γ に基がま,

$$(1/a)(\partial a / \partial P) = -3.9 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$$

$$(1/V)(\partial V / \partial P) = -0.4 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$$

と仮定し, f に補正を加えたものを f' とした。

f および f' の計算には,

$$f = \frac{\pi c^2}{e^2 m} \times \frac{1}{N} \times \sum_j S_j \tilde{\nu}_j^2$$

$$= 1.1149 \times 10^{-11} \times \sum_j \frac{S_j}{(N/\text{\AA}^{-3})} \times (\tilde{\nu}_j / \text{cm}^{-1})^2$$

(3)

の関係を用いた。ここで N は単位体積あたりのドナー・アクセプター対の数であり, Σ/V に等しい。

また, 上述した f' の値と, 以下の関係を用いることによ, 2. 電荷移動量 ρ とCT積分 t とを求めた。ただし, 格子の収縮を無視することによ, 2生ずる ρ, t の計算値のずれは, 大きいものではない。

$$f' = \frac{2m}{\hbar^2} \hbar \nu_{CT} \rho \Delta^2 \rho$$

(4)

$$\rho = \frac{3t^2}{2(h\nu_{CT})^2} \quad (5)$$

こゝで R_{DA} は ドナー・アクセプター間の距離
である。

計算によ、2 得らした f, f', ρ, t の値も、表
1 にとも示した。

すなわち、CT帯の解析結果におい最も顕著
なのは、圧力の増加に伴う f, ρ, t の増大であ
る。0, 10, 24 kbar の各圧力下における t の値
はそれぞれ 0.34, 0.43, 0.49 eV とあり、
この増加の割合は、II-1 で予測した増加の
割合と比べ、無理のないものである。

次に、CT帯のピークのシフトについて議
論する。よく知られた通り際立、左例として、
HMB-TCNF の溶液の吸収スペクトルに
現れる CT帯の溶媒シフトまたは圧力シフト
がある。これは、溶媒の分極率を上げ圧力を
増したとき、ピークははじめは赤方偏移す
るが、その後シフトの方向が逆転して青方偏
移になるというものである。(16) - (19)

弱い電荷移動錯体のCT帯の圧カシフトは一般に赤方偏移である。これは、以下のように説明できる。高圧では励起分子の周囲の分極率が增大するため、ファン・デル・ワールス相互作用により、基底状態も励起状態も同時に安定化される。しかし、弱い電荷移動錯体のCT遷移の場合、励起状態の方が基底状態と比べて極性が強いので、より安定化される。したがって、励起エネルギーは小さくなり、CTピークの赤方偏移が起こる。

HMB-TCNEの溶液のCT帯に見られるような青方偏移を説明するために、分子間の反発力の効果⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾とCT相互作用の効果⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾とが挙げられる。分子間の反発力に説明を求めよう考え方は、主としてHMBの分子構造の特殊性、つまり、嵩高いメチル基を数多く持つ、という点に注目したものである。一方、CT相互作用に説明を求めよう考え方は、高圧でのCT相互作用の増大(その増大)によるCT基底状態の安定化およびCT励起状態の

不安定化に注目する。

このペリレン-TCNQにおいては、CT相互作用が効いており、この結果としては、きりとした赤方偏極が見られないのだと考えらる。

② パリレン-TCNE

この錯体の結晶構造を図7に示す。²³⁾電子供与体であるパリレン分子と電子受容体であるTCNE分子がb軸方向に交互に積み重なっている。この錯体の結晶もパリレン-TCNEと同様に単斜晶形で、 $\beta=96.4^\circ$ である。空間群は $P2_1/a$ であり、各分子の中心は結晶学的な反転中心に一致している。[100]方向にはドナーとアクセプターが交互に並び、[001]方向には同種分子が並んでいる。

結晶構造に現れているもうひとつの特徴は、TCNEのC-C≡Nが直線ではなく、わずかに曲がっているということである。これは隣り合うカウムの分子どうしの相互作用を示唆するものだと指摘されている。²³⁾

この錯体は、1981年のTorranceらの報告¹⁾において、 -19kbar から色が変化し、N-I転移が起きると考えられている。しかし、1986年のJurgensenらの報告²⁴⁾によれば、確かに $20\sim40\text{kbar}$ に於いて黄色から赤へ

の色の変化は見られるが、これは $21.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (20) にあるピークが、 $-38 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ の割合で連続的にシフトすることによるもので、これは $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の通常の圧カシフトと同程度だと指摘できる。

②-a. 試料の調製

ペリレンは既に当研究室において Xylene と溶媒とするカラム・クロマトグラフと昇華により精製したものをそのまま、あるいはさらに昇華により精製して用いた。TCNE は昇華およびクロロホルムからの再結晶により精製した。ペリレンとTCNEをおよそ等モル、若干TCNEを過剰にクロロホルムに溶解し、蒸発法により、ペリレン-TCNEの緑色の針状晶または板状晶を得た。測定には幅 $\sim 100 \mu\text{m}$ の針状晶を選び、 $\sim 200 \mu\text{m}$ の長さになり、結晶の半分は銀を蒸着して、測定試料として用いた。ただし、ペリレン-TCNEの結晶は不安定で、スリッパ蒸着時の減圧 ($\sim 0.5 \text{ Torr}$) および温度上昇により容

易に分解してしまふ。そこで、結晶を冷却した状態でスロウ蒸着を行えるように蒸着装置を改良した。(→図8) 冷却器としてペルチエ素子を用いて、 -50°C 程度に試料を保ちながら蒸着をおこなうことができた。

②-1. 測定

測定方法はペリレン-TCNQの場合と同様である。0.9, 1.3, 1.6, 1.9 kbarの圧力について測定をおこなった。各圧力下における圧力媒体の屈折率は、それぞれ1.38, 1.52, 1.55, 1.56, 1.57と見積らる。

しかし、高圧下で銀の蒸着膜がはがれ去ると、見かけ上標準面の反射率が低下するという傾向があるため、以下のような補正をおこなった。

銀の蒸着面からの反射光強度は次の式で表される。

$$I_{\text{Ag}} = I_0 (1 - R_1)^2 (1 - R_2)^2 A R_{\text{Ag}} \quad (b)$$

ただし、 I_0 は入射光の強度、 R_1 は空気-ダイヤモンド界面の反射率、 R_2 はダイヤモンド-

媒体界面の反射率， A はダイヤモンドの吸収
 の他の補正で， RAg は銀の蒸着面の見かけ
 上の反射率である。 R_1 ， A は高圧でも常圧と
 変わりないものとし， R_2 は計算により求め，
 空気-ダイヤモンド界面からの反射光強度
 ($I_0 R_1$)と $I A g$ を測定することにより，各圧
 力下における RAg を求めた。ただし，常圧で
 の RAg は100%と仮定した。

このように複雑な補正をおこなうため，
 得られた反射率の値は半定量的なもの
 となり，誤差は20~30%程度ある。

② - C. 結果と考察

11bに対応する偏光の反射スペクトルの圧
 力変化を図9に示す。この方向には， $10.5 \times$
 10^3 cm^{-1} 付近に反射率のピークを持ち 12×10^3
 cm^{-1} に肩を持ち， $C-T$ 帯が現れる。なお，こ
 のと垂直な方向には分散は現れず，測定した
 面はbc面であると考へらる。図10には，常
 圧(Heセル中)の反射スペクトルを，山本
 氏の修士論文から引用した。

なお、①-Cで述べた方法によるフット
 イングをおこなひ、結果を表2に示した。反
 射率のフットイング・カーブは図9に、計
 算により得た光学的伝導度(σ_1)スペクトル
 は図11に示す。

既に述べたように反射率は半定量的なもので
 あるが、CT帯の圧力変化において際立
 た特長は、は、まりとした青方偏移と、13→
 16 kbarでの急激な強度の減少である。この圧
 力では、ピークの形状にも急激な変化が現れ
 る。また、CT帯のピークの青方偏移の
 割合も、16 kbar近傍で急激に変化していきよ
 うに思われる。

反射スペクトルを測定する実験に先立、2、
 パリレン-TcNEの薄い単結晶試料をダイ
 ヤモンド・アズビル・セルに入れ、加圧しな
 がら色の変化を見る実験をおこなひ、する。結
 晶の外形から、広い面はbc面だと判断でき
 る。ここで見える色は白色光を当てた時の
 透過光の色であるが、//b方向の分散により

色づいたものがある。したがって、分子内励起吸収の影響は、粉末試料などに比べ小さいと考えらる。この実験の結果は、常圧で明るい緑色に見えた結晶が、加圧とともに ~ 14 kbarまでは徐々に暗い色になるが、14 kbar近傍で急激に明るい緑色になり、さらに加圧すると、また徐々に暗い色になるというものが、た。反射スペクトルの解析の結果得たのスペクトルの可視部の変化は、定性的には目で見えた透過光の変化に良く一致したものになり、21子。

以上のことより、この錯体が13~16 kbarの圧力で、何らかの相転移を起して21子のは確かだと考えらる。しかし、この相転移が中性からイオン性への相転移があるかどうかについて、まだは、きりとしな。かりに中性からイオン性への相転移に対応するものだとし、一旦CT帯の吸収強度が急激に減少することの説明するのは困難がある。むしろ、ドナーとアクセプターの配置が、CT相

相互作用を減少するような方向にずかしと、
た構造相転移と解釈する方が自然であろう。

この錯体に関し、さらに高圧下における
IRの測定を行った。図12に、常圧での
KBrディスクのスペクトルと、ダイヤモンド
・アニセル・セル中22kbarのスペクトルとを
示した。22kbarのスペクトルの測定には、N
BS型のダイヤモンド・アニセル・セルにガ
スケットをつけて用いた。試料は粉末で、Cs
Clを圧力媒体として用いた。圧力は、ルビー
の蛍光ピークのシフトにより求めたものであ
る。22kbarのスペクトルにあらゆるピーク
は、ほとんど常圧に現れているピークに対応
づけらるるが、1176, 1173 cm^{-1} のピークが新
しく出現している。これは、TCNEの b_{2u}
C-C伸縮であると考へらる²⁰⁾。常圧ではパ
リレンの1155 cm^{-1} のピークに隠れていたもの
が高圧下でシフトするにより現れたもの
であろう。シフトの量は20 cm^{-1} 程度であるが、
この振動モードは、電荷移動量が変化しなく

2 番, 圧力によりシフトする²⁰⁾(書3)。この
 ピークの位置から形式的に電荷移動量 ρ を計
 算すると, 「常圧で $\rho = 0.0 \rightarrow 22 \text{ kbar}$ で
 $\rho = 0.2 \sim 0.3$ 」となる。ただし, この振動モ
 ードは環境の効果を受けやすく, ρ を求めよ
 のには適し²¹⁾ない。常圧で $\rho = 0.0$ という
 のは, 明らかに過小評価である。定性的には,
 22 kbar では常圧より ρ が増え²¹⁾ると言え
 る。

しかし, 22 kbar の圧力では, a_g モードの
 C=C 伸縮に対応するピークを認めることが
 できない。今までに詳しく調べられている T
 TF-110 キ)ニ系錯体における N-I 転移
 は, いずれもイオン性相での格子のニ量体化
 に伴い, 対称性の低下に基づく a_g モードの振
 動ピークの出現が見られる²⁴⁾⁻²⁸⁾ので, これは
 は様子が異なり, 21)である。また, 少なくとも 22
 kbar では, まして中性に近い振動のピークが
 残る²¹⁾。これらのことから, この錯体の
 14 kbar 付近の変化は, N-I 転移ではないに

とを示唆する結果となす。213。

しかし、TTF-クロウニルの低温での相転移の変化のしかたは、単結晶試料と粉末試料とで異なることも知られており²⁹⁾、ペリシニ-TCNEに関しても、より詳しく調べる必要はあるだろう。

③ パリレン - HCBF

この錯体の結晶構造を図13に示す³⁰⁾。ドナー
 であるパリレン分子とアクセプターであるH
 CBF (ハキサシアノベンジエン) 分子とが
 c軸方向に交互に積み重なっている。単斜晶
 形で、 $\beta = 91.583^\circ$ となっており、[100]方
 向と[010]方向には同種分子が並んでいる。
 また、分子の長軸はa軸方向に近く、比較的
 低いエネルギーで強度の強い分子内励起吸収
 は//aの偏光に現れると考えられる。

HCBFの電子親和力は大きく、この錯体
 は中性とイオン性の境界に近いものだと考え
 られる。これに対応して、CT帯のピークも
 $5.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と、比較的低いエネルギーに現れ
 ることが知られている³⁰⁾。

③-a. 試料

試料は、物性研の矢持氏から頂いたもので
 ある。六角柱状で幅 $\sim 100 \mu\text{m}$ の黒色の針状晶で、
 外形に特長があり、容易に偏光方向を
 決めることが出来る。この結晶を長さ $\sim 200 \mu\text{m}$

に切り、結晶の半分は鉛を蒸着して測定試料として用いた。高圧下における反射スペクトルの測定面は、bc面である。

③ - b. 測定

高圧下における反射スペクトルの測定方法は、① - b. パリレン - TCNQ の場合と同様のものである。0, 4, 8, 19, 26 kbar の圧力で、11c 偏光の反射スペクトルを測定した。各圧力下における圧力媒体の屈折率は、それぞれ 1.38, 1.47, 1.52, 1.57, 1.60 と見積らる。

③ - c. 結果と考察

高圧での測定に先立、2, 大気中、常温下における反射スペクトルを測定した。結果を図14に示す。11c 偏光 $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近に CT 帯が現れる。この CT 帯は $9.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近にもう一つの反射率の極大を持ち、2 いるが、これは振動構造に基づくものだと考えらる。11a 方向には、 $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と $23 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近に反射率の極大がある。これらの分散は、およそ分子の長軸の方向に遷移モメントを持つ

。た吸収によるものがあるから、分子内励起吸収に帰属するものが自然である。 $23 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近の分散は、エネルギー的にも、中性のペリレンの分子内励起吸収に対応するものと考えらる。しかし、 $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近の分散がどのような遷移に帰属するかは、今のところ明確ではない。

11c 偏光の反射スペクトルの圧力依存性を図15に示す。この図中の実線は、フッテスニグにより得られた曲線である。フッテスニグの方法は①-cと同様である。結果得られたデータを表4に示す。

明らかに、圧力の増加に伴うCT帯の青色偏移が認めらる。シフトの割合は、 $\sim 18 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ である。反射スペクトルの形状には特に変化は認めらるないが、フッテスニグの結果は、 S_3/S_1 が圧力とともに増大するという傾向が現れらる。しかし、これが意味を持、たものがあるかどうかには、まだ確信が持たない。何らかの系統的な誤差に由来す

るものごゝる可能性もあろう。なほ、フックティニグにより得た2番目のピーク的位置は1番目のピークに比べ2およそ $1600 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ だけ高波数側により振動構造と見なせるが、3番目のピークも、当然この他のあらゆる振動構造を含むものごゝると考えらる。しかし、この強度が増大してゐるということは、興味深い問題を含んでゐるよう思はる。

フックティニグの結果得た σ_1 スペクトルの圧力変化を図16に示す。この青色偏抄は、圧力の増加に伴う格子の収縮によりCT相互作用が増大し、基底状態が、安定化せよるといふ効果が優越してゐるものとし理解せよ。

振動子強度(f')も増大してあり、これは高圧でのCT相互作用の増大を意味するものごゝる。しかし、ペリレン-TCNQと同様の方法で電荷移動量(ρ)を計算しようとするとき、異常に大きい値になつてしまふ。これは、基本的に(4)式の関係が、CT相互作用の弱い

系にのみ適用できるということからく子もの
がも知れないし、 f' を過大評価してゐる可能
性もある。しかし、 γ では、形式的に計算
をし、 ρ と τ とを求めたものを表4に示した。

既に述べたように、この錯体は中性とイ
オン性との境界に近いものだと考えらるゝの
にも関わらず、26 kbarまでの圧力では、CT帯
に大きな変化は理知ない。しかし、何らかの
緩慢な変化は起まらざる可能性もあり、CT
相互作用の強い系として、まだなお興味深い
物質であると思ひやる。

④ DBTTF-TCNQ

結晶構造を図17に示す³¹⁾。ドナーであるDBTTF分子とアクセプターであるTCNQ分子が $[011]$ 方向に交互に積み重な、2いり。なお、 $[0\bar{1}1]$ 方向にはドナーとアクセプターが交互に並んでいり。空間群は $P\bar{1}$ で、各分子の中心は、結晶学的な反転中心に一致している。

この錯体は電荷移動吸収帯のエネルギーが比較的低く、(Torranceらによれば ~ 0.9 eV) また圧力を印加すると ~ 13 kbarから色の変化が始まると言われている。

なおこの錯体の振動スペクトルの圧力変化はGirlandoら²⁸⁾が既に調べたおりに、常圧では電荷移動量0.2で等間隔に分子の積み重な、2いたもの(regular stack)で、高圧では電荷移動量0.4で、二量体化したもの(dimerized stack)へと変化すると報告している^{28), 32)}。

また、分子の結合距離から見積り³¹⁾は、常圧で0.25と、ほぼ

一致しており、常圧で中性の錯体であると考
えらる。

④-a. 試料の調製

DBTTFは、^{33), 34)} Nakayamaらの方法により
合成し、バニゲンの再結晶を繰り返して
精製した。TCNQは当研究室で既に精製済
のものをもとのまま、または昇華により精製し
て用いた。錯体の結晶は、アセトニトリルを
溶媒とする拡散法により作成した。黒色ない
し褐色の針状晶を得る。

高圧下における反射スペクトルの測定のため
には、幅 $\sim 70\mu\text{m}$ の針状晶を、 $\sim 200\mu\text{m}$ の長さ
に切り、結晶の半分に銀を蒸着して用いた。
こころは、十分に平滑な面を持つ結晶を用
いる事ができなかった。

大気中での反射スペクトル測定には、非常
に平滑な面を持つ結晶を、そのまま用いた。

④-b. 測定

圧力媒体として出光興産の潤滑油を用い、
0, 6, 14, 18, 24, 34, 40 kbarの圧力で反射スペク

トルを測定した。圧力媒体の屈折率は、II-2で述べたように、各圧力において圧力媒体-ダクヤモニド界面の反射率を測定することにより求めた。ただし、測定は $18 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ のみで行ない、屈折率の分散は無視した。

④-C.

まず、大気中における反射スペクトルの測定結果について述べる。図18に示すのは、結晶の伸長軸に平行な偏光と、これに対し垂直な偏光の反射スペクトルである。平行な方向には、 $\sim 6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ にピークを持ち、CT帯が現れ、これに垂直な方向にはこの付近に分散がないことから、それぞれ $\parallel [011]$, $\perp [011]$ であると判断される。 $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ にピークを持ち、CT帯に関して、カーブ・フットリングを行なった。結果は表5の右端に示す。格動子強度から常温・常圧での電荷移動量を見積ると0.22となり、Girlandoらおよび小林らの得た値（それぞれ0.21と0.25）と良く一致している。 $\perp [011]$ 方向には、 $19 \times$

10^3 cm^{-1} 付近には、やはりと分散が現れている。溶液の吸収スペクトルに現れる分子内励起吸収^{35), 36)}と比較すると、エネルギー的に近いのは、DBTTF⁺の $15.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ のピークであるが、電荷移動量が本当に0.2の程度だとすると、イオンラジカルの分子内励起吸収が、このようには、やはり出るとは考えにくい。この、常圧で $19 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近に現れる分散の帰属については後でさらに議論する。

反射スペクトルの圧力依存性を図19および図20に示す。結晶の面の質があまり良くないので、反射率は半定量的なものである。

// [011] 偏光の反射スペクトル (図19) にはCT帯が現れている。 $8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に現れているもうひとつのピークは、振動構造によるものだと考えらる。

CT帯の圧力変化に見らる特徴は、14 kbarまでの圧力範囲におけるピークの赤方偏光と、24 kbar以上の圧力での鋭いピークの消失である。高圧で broad なピークになる、2 しま

うということからまず心配なのは、高圧で何らかの化学変化が起るといふことではないかという点であるが、高圧の測定を終了した後圧力を開放して反射スペクトルを再度測定したところ、図19に示した0 kbar (加圧前) の反射スペクトルと一致するものが得られた。鋭いピークも、ほぼ元通りに復活している。これから、この変化が可逆的なものであることが確認された。

14 kbarまでの圧力範囲では、ピークの赤方偏移の割合は、 $\sim -34 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ であり、大きなものではない。際立、 $\sim -34 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ であり、やはり形の変化である。このCT帯の形の変化は、14 kbarから24 kbarにかけ、徐々に進行しているように見える。

CT帯の鋭いピークが励起子状態への遷移に対応するものであることを考慮すると、高圧では、むしろ他の性格を持ち、遷移が強くなる、 $\sim -34 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ という印象を受けよう。最近の Nagaoosa の Ni-I 転移に関する理論的な研究³⁰⁾によ

したが、中性状態とイオン性状態がエネルギー的に縮退すると、CT帯は中性-イオン性ドメイン界面の相対的な運動に基づくバンドを含むものになると考えらる。DBTT-F-TCNQのCT帯の圧力変化が、このような変化に対応するものであるかどうかは、実験的には、まだ不確かな部分もある。このことは、高圧での電気伝導度測定、または光伝導度測定をおこなうことによ、正確に明らかにすると思ふ。なお、上で述べたが、この錯体の振動スペクトルの測定によ、常圧で既に二量体化が起きている可能性がある。

つぎに、 \perp [011] 偏光の反射スペクトルの圧力依存性(図20)について述べる。図20を見ると、常圧で $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と $19 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近には、まりとした分散がある。大気中でのスペクトルと比較して分散が強調されているのは、圧力媒体の屈折率の影響があると思ふ。

偏光方向を変えて調べることにより、常圧

$2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ の分散は、この測定面にお
 いては、 $[011]$ 方向に対し 245° の角度を持
 った方向に完全に偏光していることがわか
 ります。結晶構造と比較すると、この方向は、
 分子の長軸方向または分子平面に対し垂直
 な方向だと考えらる。さらに、この分散は
 $25 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近の反射率の上昇にあらわ
 している紫外の強い分散と、全く同じ方向に偏
 光している。紫外の強い分散は分子の長軸方
 向に遷移モーメントを持つ、ということ
 から、この $19 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ の分散もやはり、分
 子の長軸方向に遷移モーメントを持つ、
 こととなる。

$[011]$ の反射スペクトルの圧力変化にお
 いて最も顕著なのは、常圧で $19 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ にあ
 るピークの赤方偏移である。このシフトは圧
 力に対しほぼ直線的で、変化の割合はおよ
 び $-100 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ である。反射率の極大の位
 置を、圧力に対しプロットしたものを図21
 に示す。通常の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の圧力シフトは

大きいものでも約 $10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ であり、これに比較して、やや大きい。また、 $18 \sim 24 \text{ kbar}$ の間で、 $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ の分散は、相対的に強度を増して見えるように見える。この圧力は、先に述べた、C-T帯の変化の起る圧力に一致して見える。さらに、 18 kbar の圧力において、結晶の表面には非常に細かい筋が、分子平面に平行な方向に、無数に現れて見える。ただし、この筋が反射率の測定値に大きな影響を及ぼさないことは、既に確認してある。そこで、ここには、結晶構造にストレスを生じるような、何らかの相転移のあることが示唆される。

ここで、常圧で $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ と $19 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に現れて見える分散がどのような遷移に帰属できるかについて考察する。既に述べたように、 $19 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に現れて見える分散は、エネルギー的には DBTTF⁺ の分子内励起吸収に近しい。また、 $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ の分散は、TCNQ⁻ の分子内励起吸収にエネルギー的に対応がけられ

るものがある。しかし、電荷移動量が0.2の程度で、ラジカルイオンの分子内励起吸収が現れるとは考えづらい部分もあり、また、高圧での強度の変化も単純には説明できない。

$19 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ のピークについては、例えば、second CTだという可能性も考えられ、また錯体中で、周囲との相互作用により禁制だ、遷移が現れたものもある可能性もある。現在のところ、この系についての軌道計算を行なったいないので、残念ながら結論を出すことはできない。

最後に、この錯体についてのBrdiskのIRスペクトルを測定した結果について簡単に報告する。この結果、文献(28)に示すところ常圧のスペクトルと一致する結果を得た。このスペクトルは、中性のDBTTF分子とTCNQ分子のIRスペクトルの重ね合わせでほぼ説明できる。しかし、いくつかのかなり強いピークが、構成分子のIRスペクトルに対応がけられない。 $1594, 1490, 1412, 1186 \text{ cm}^{-1}$

のピークがそうである。と云うが、これは文献³²⁾においてマニの測定により A_g モードと帰属した二つのものと同じ波数である。X線回折測定では見つからない程度の格子の歪みでも、 $e-m$ のカップリングにより A_g モードの振動ピークの現れ方が知られた二つのから、常圧において少なくとも「 α 」と「 β 」の二量体に起因する二つと考へられる。

References 4) ~ 12)

- 4) T. Ohta, H. Kuroda, T. L. Kunii, *Theor. Chim. Acta. (Berl.)*, 19, 167 (1970)
- 5) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* 24, 811 (1952) & 8"
- 6) D. Debray, R. Millet, D. Jérôme, S. Barišić, L. Giral and J. M. Fabre, *J. Phys.* 38, L-227 (1977)
- 7) R. M. Metzger and J. B. Torrance, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 117 (1985)
- 8) U. Bernstein, P. M. Chaikin and P. Pincus, *Phys. Rev. B* 34, 27 (1975)
- 9) C. S. Jacobsen and J. B. Torrance, *J. Chem. Phys.* 98, 112 (1983)
- 10) W. A. Bassett, T. Takahashi and P. W. Stook, *Rev. Sci. Instr.* 38, 37 (1967)
- 11) K. Yakushi, M. Iguchi and H. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 3180 (1979)
- 12) B. Welber, P. Seiden and P. M. Grant, *Phys. Rev. B* 18, 2692 (1978)

- 13) I. J. Tickle & C. K. Prout, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1973, 920
- 14) K. Ishii, K. Yakushi, H. Kuroda & H. Inokuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 3043 (1984)
- 15) M. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 2881 (1977)
- 16) R. Gott & W. G. Maisch, J. Chem. Phys. 39, 2229 (1963)
- 17) H. W. Offen & A. H. Kadhim, J. Chem. Phys. 45, 269 (1966)
- 18) R. Nakayama, M. Sasaki & J. Osugi, Rev. Phys. Chem. Jpn. 46, 57 (1976)
- 19) A. H. Ewald, Trans. Faraday Soc. 64, 733 (1968)
- 20) C. W. Jurgensen, M. J. Peanasky & H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 83, 6108 (1985)
- 21) H. W. Offen & M. S. F. A. Abidi, J. Chem. Phys. 44, 4642 (1966)

- 22) R. Nakayama, M. Sasaki & J. Osugi,
Rev. Phys. Chem. Jpn. 46, 57 (1976)
- 23) I. Ikemoto, K. Yakushi & H. Kuroda,
Acta Cryst. B 26, 800 (1970)
- 24) C. W. Jurgensen & H. G. Drickamer, Chem.
Phys. Lett. 125, 554 (1986)
- 25) Y. Tokura, H. Okamoto, T. Mitani, G. Saito
& T. Koda, Solid State Commun. 57,
607 (1986)
- 26) A. Girlando, C. Pecile, A. Brillante &
K. Syassen, Solid State Commun. 57,
891 (1986)
- 27) A. Girlando, F. Marzola, C. Pecile &
J. B. Torrance, J. Chem. Phys. 79, 1025
(1983)
- 28) A. Girlando, C. Pecile, A. Brillante &
K. Syassen, I.C.S.M.86
- 29) Y. Tokura, T. Koda, G. Saito & T. Mitani,
J. Phys. Soc. Jpn. 53, 4445 (1984)

- 30) H. Yamochi, G. Saito, T. Sugano, M. Kinoshita, C. Katayama & J. Tanaka, I. C. S. M. 86, P2-61 (1986)
- 31) H. Kobayashi & J. Nakayama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 2408 (1981)
- 32) A. Girlando, C. Pecile & A. Painelli, J. Phys. 44 C3-1547 (1983)
- 33) J. Nakayama, E. Seki & M. Hoshino, J. C. S. Perkin I, 1972, 468
- 34) J. Nakayama, Synthesis, 1975, 38
- 35) S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast & D. Schentzew, Liebigs Ann. Chem. 1973, 310
- 36) Y. Iida, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 21 (1969)
- 37) N. Nagao, Solid State Commun. 51, 1091 (1986)

Ⅱ. 反射スペクトル測定装置の自動制御化

Ⅱ-1. 序

当研究室においては、既に薬師・井口らにより開発された装置¹⁾により、 $4200 \sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲（近赤外～可視）で偏光顕微反射スペクトルの測定が可能となり、21子。この装置では数十～数百 μm と11、小さい試料の上に集光するため、光学レンズを用い21子。しかし、光学レンズの屈折率が光の波長によ、2異するため（色収差）、光の波長を変えたときは、試料の位置が焦点位置からずれてしまう。そこで従来の測定方法では、光の波長を変える毎に、反射光強度が最大となるように、実験者が試料の位置の再調整を手で行な、21た。この操作は、とくに試料の反射光の強度が小さいときに厄介なものである。その他、波長のスキャン、データの読み取り、スペクトルのプロットなどはすべて実験者が手で行ななければならないが、実験操作

も測定結果の評価もかなり煩雑なものになつて
いた。

そこで、本研究では、マイクロ・コンピュー
ターによる測定装置の自動制御化を行ない、
測定精度の向上、測定時間の短縮・実験操作
の簡便化を図った。

Ⅲ-2. 自動測定システム

全体の構成を図 22 に示した。

試料の反射率は、試料からの反射光強度と反射率標準からの反射光強度との比から求めらる。本システムでは、基本的には光の波長を変え、毎に試料と標準とからの反射光強度を交互に測定する方式（交互測光）を用いる。なお、このとき光路の変更を行わず（ニニグル・ビーム方式）、試料と標準を X Y Z ステージで移動することにより交互に集光位置に置くようにしている。交互測光方式を採用することにより、光源の強度、ディテクターの感度などの経時変化による誤差を排除することができるといえる。

マイクド・コンピューターとして NEC・PC-9801E を用いて、ロック・イン・アンプおよびモノクロメーター、X Y Z ステージを自動的に制御する。反射スポットルは、モニター・ディスプレイ上に、real-time に表示し、プロットにも打ち出せる。グラフの扱

大・縮小も簡単な操作で行なえるようにした。

データはプリンターに打ち出すとともに、フロッピー・ディスクに保存する。

ソフトウェアはすべて BASIC で記述した。なまじく構造化してあるので、改良は比較的楽だと思わしう。

その他、ディスクフロッピーの交換や、ライト・キョックのキョックピニング周波数の切り替えも、電気的な制御で行えるようにした。

以下で、各機能について個々に説明をする。

① モノクロメーターの制御

モノクロメーターには日本分光 CT-50 を用いている。このモノクロメーターのドライバー・ユニットはパルス入力による外部制御に対応している。このため、マイクド・コンピュータとのインターフェイス部分を自作した。また、駆動部分のギヤ比も改良した。インターフェイス部にはインテリジェント・タイプのパルス・ジェネレーター LSI (アンペー

(51)

ルPMC101C)を用いることにより、単純なソフトウェアで、スムーズに高速な駆動が得られるようになる。さらに、スキャンに同期して強度を測定することにより、連続的なスペクトルを得ることも可能かもしれない。インテグレーションの詳細は、別のマニュアルに示す。

② XYZステージの制御

XYZステージのコントローラーには中央精機CPC-3Cを用いた。この制御に関しては、GP-IBインターフェイスを用いている。

このステージは、試料と標準の交換および色収差の補正のために用いている。ステージの位置の精度は $\sim 2\mu\text{m}$ である。色収差の補正に関して以下に説明する。

色収差による焦点位置のずれは、対物レンズ毎にあらかじめ光の波長の関数として求めておく。アクロマート・レンズ(色消しレン

ズ) の場合, 次のような関数が良く近似できることがわかった。

$$d = d_0 + \frac{m_1}{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_1} - \frac{m_2}{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_2}$$

ただし, d は焦点距離, $\tilde{\nu}$ は光の波数で, d_0 , $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$, m_1 , m_2 は対物レンズ固有の定数であり, d の $\tilde{\nu}$ 依存性を測定し, 最小二乗法によりフィッティング・ハウメーターとして求める。

通常この関数により得られたデータに従って試料および標準を移動するが, 随時反射光強度が最大となるように自動的に焦点を合わせ直すこともできるようにした。

③ ロック・イン・アンプの制御

ロック・イン・アンプには EG & G 5207 を使い, GP-IB を介してコンピュータによる制御を行なっている。現在遠隔制御を行なっているのは感度とロー・パス・フィルターの時定数の変更と, データの取り込みの部分

分である。ロック・イン・アンプからの出力はソフトウェアにより適当な回数積算し、平均と標準偏差とも求めるようにしている。

④ デイテクトーの交換

デイテクトーとして可視と近赤外は、それぞれ光電増倍管（浜松ホトニクス P636）と PbS デイテクトー（浜松ホトニクス P819）とを用いている。デイテクトー部の手前には反射鏡をおき、この反射鏡の移動により光路を変更し、デイテクトーの交換を行なう。

(図23)

反射鏡の駆動にはステッピング・モーターを用い、TTLロジックにより外部制御に対応した設計とな、している。

⑤ チョッピング周波数の切り替え

モノクロメーターからの単色光は、チョッピラーを通すことにより断続光として用いている。光電増倍管に比べると PbS デイテクトー

—はかなり応答速度が遅いので、千ヨツペン
が周波数を落とさなければならぬ。千ヨツ
ペンには速度可変のモーター（オリエンタルモ
ーター 2IJ3PGA-A2）を用い、光電増倍管
には $\sim 100\text{Hz}$ 、PbS 検出器には
 $\sim 10\text{Hz}$ の断続光を用いる。

IV. 謝辞

本研究を行なう機会を与之下士リ、御指導と賜かりました黒田晴雄教授に深く感謝致します。また、研究を進めべく上ご終始適切な助言を授け下士、卒業師助教授に深く感謝致します。

さらに試料の面でお世話にな、物性研の矢持博士、斎藤助教授、またIR測定ご面倒を見下頂いた中田博士、田隅教授ならびにJ EOLの落合氏に感謝致します。なお、出光興産株式会社から、質の高い潤滑油を提供し下頂いたこととをここに明記します。

最後に、研究を進める上の様々な面ご限りない援助をし下頂いた黒田研究室の皆様へ深く感謝の意を表し本論文の締めくくりと致します。

図1. 潤滑油の屈折率の圧力依存性

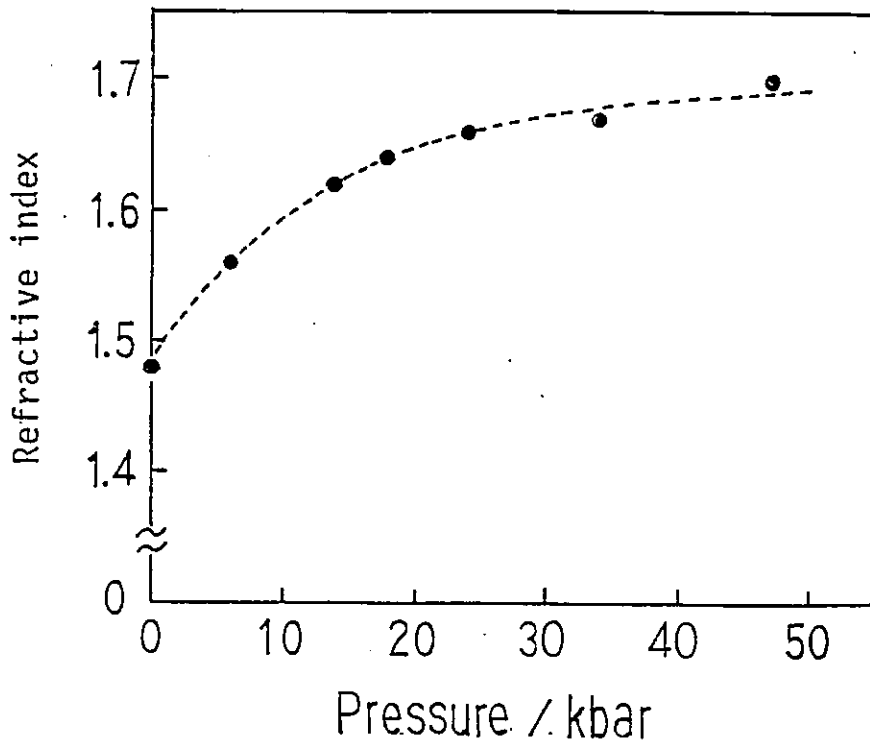
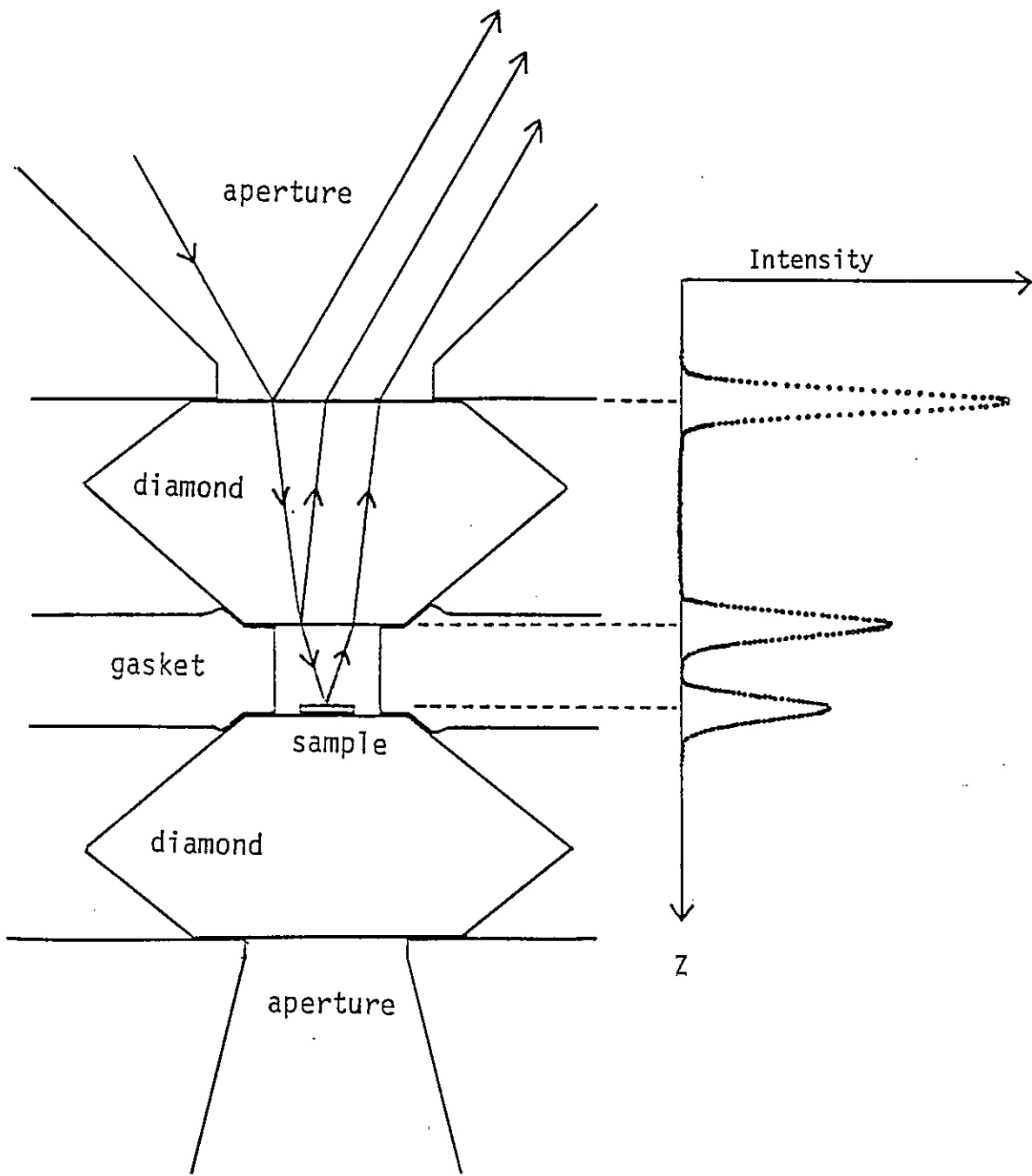


図2. 迷光の分離



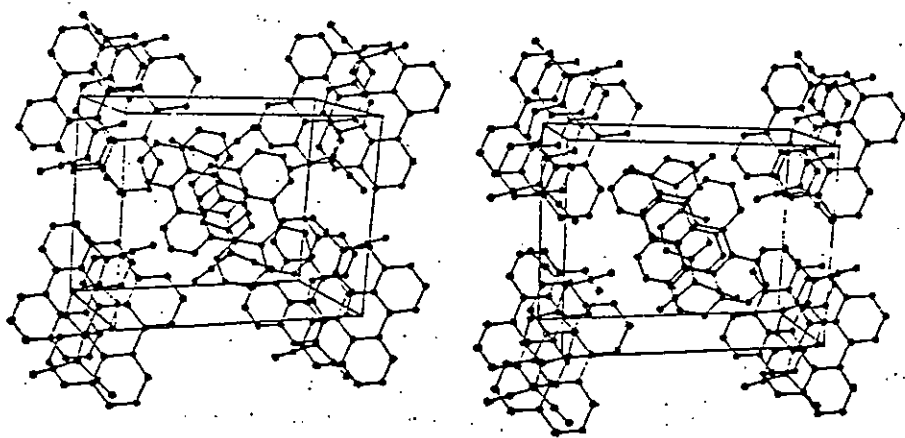


FIGURE 3 Stereoscopic view of the crystal packing. Rotation matrix:

0.177	-0.069	-0.982
0.362	0.932	0.000
0.915	-0.356	0.190

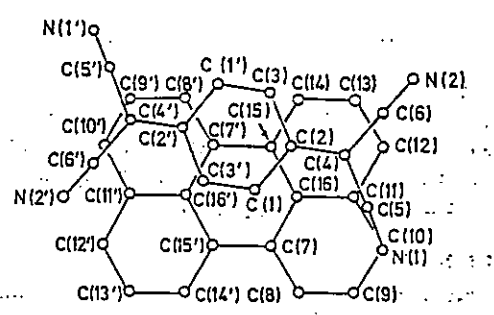


FIGURE 4 Projection of a molecule of (II) on the least-squares best plane of the neighbouring perylene

図4. N^oリレン-TCNQのCT帯の圧力変化

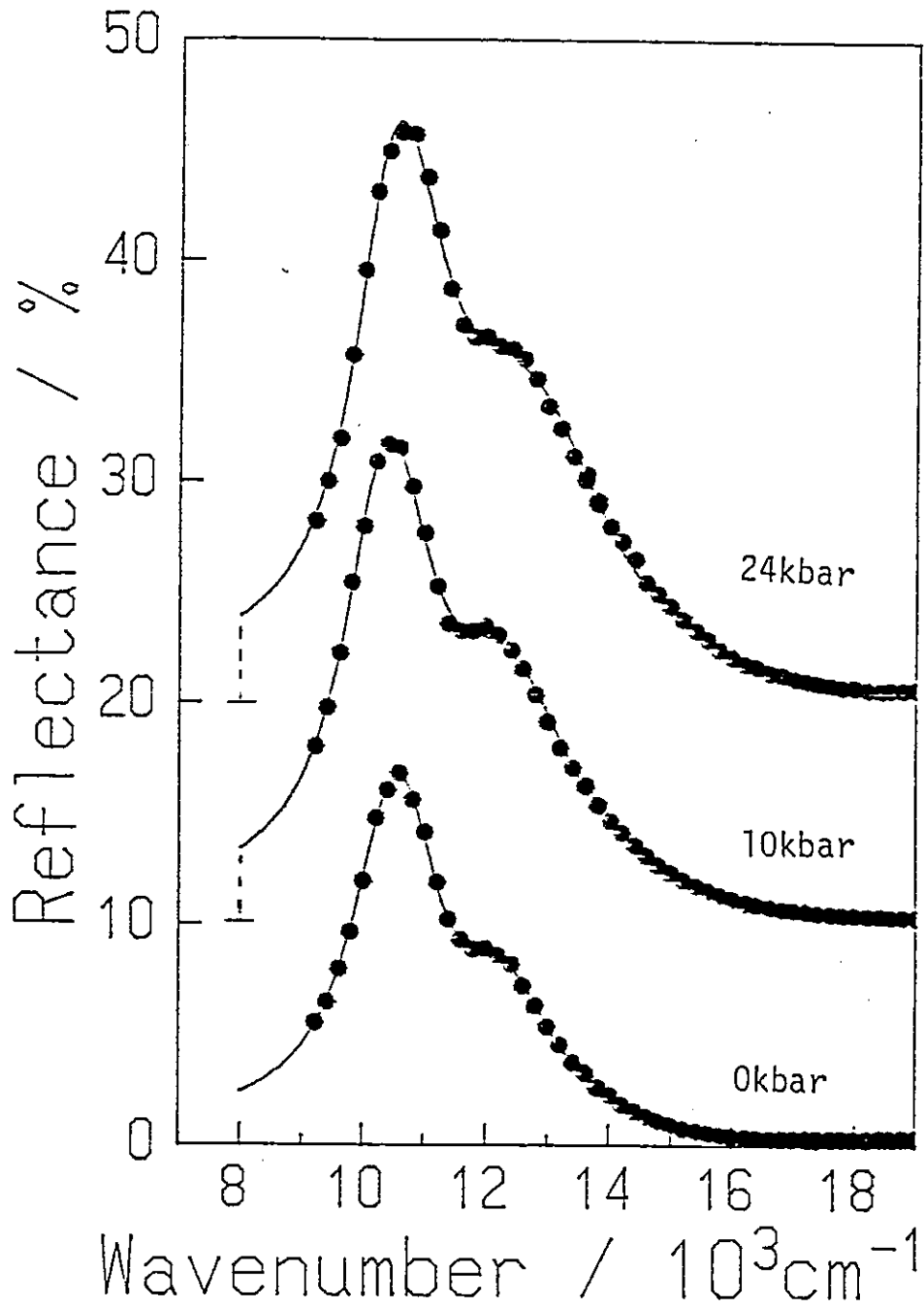


図5. Λ° シリレン-TCNQの(10)反射ス
 Λ° シリレンの圧力変化

(60)

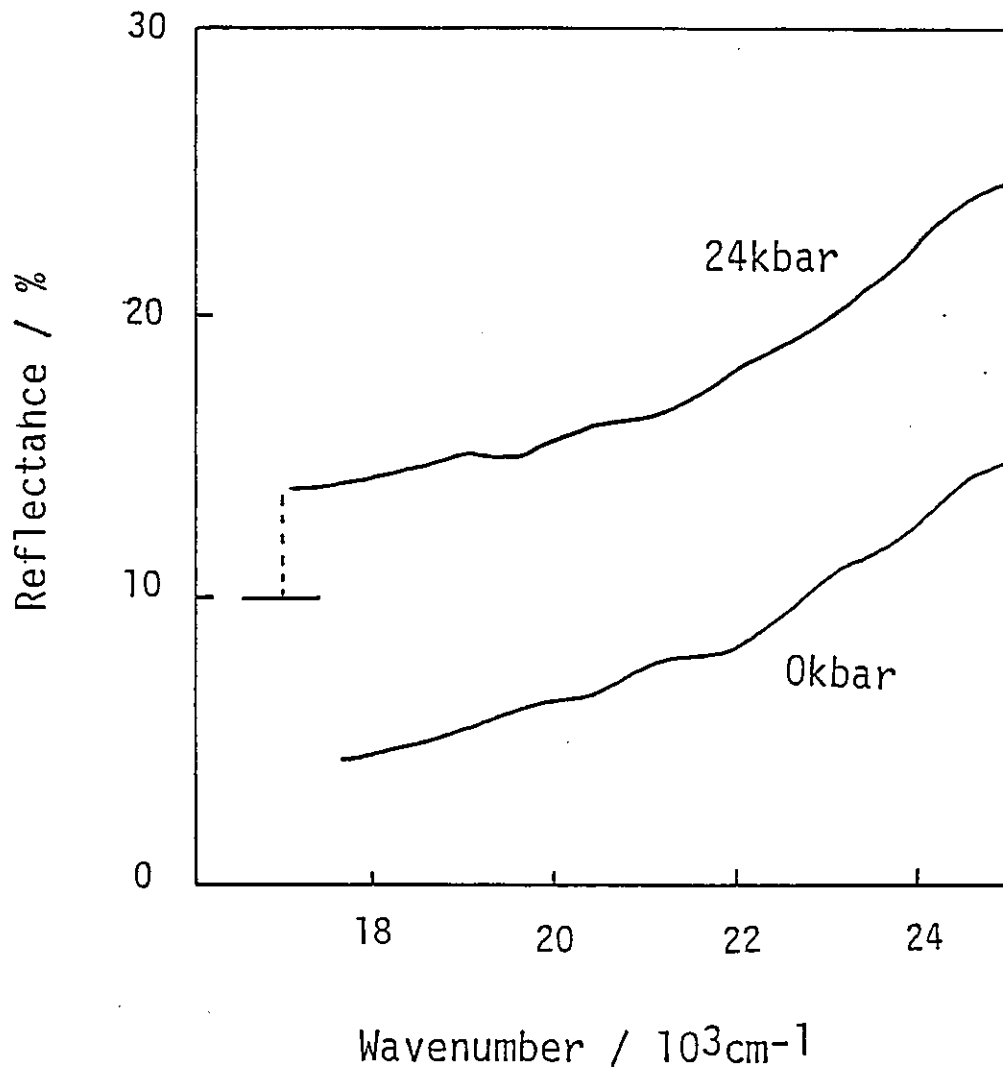


図6. Λ° リレン-TCNQのCT帯の σ_1 と
 Λ° リレンの圧力変化 (61)

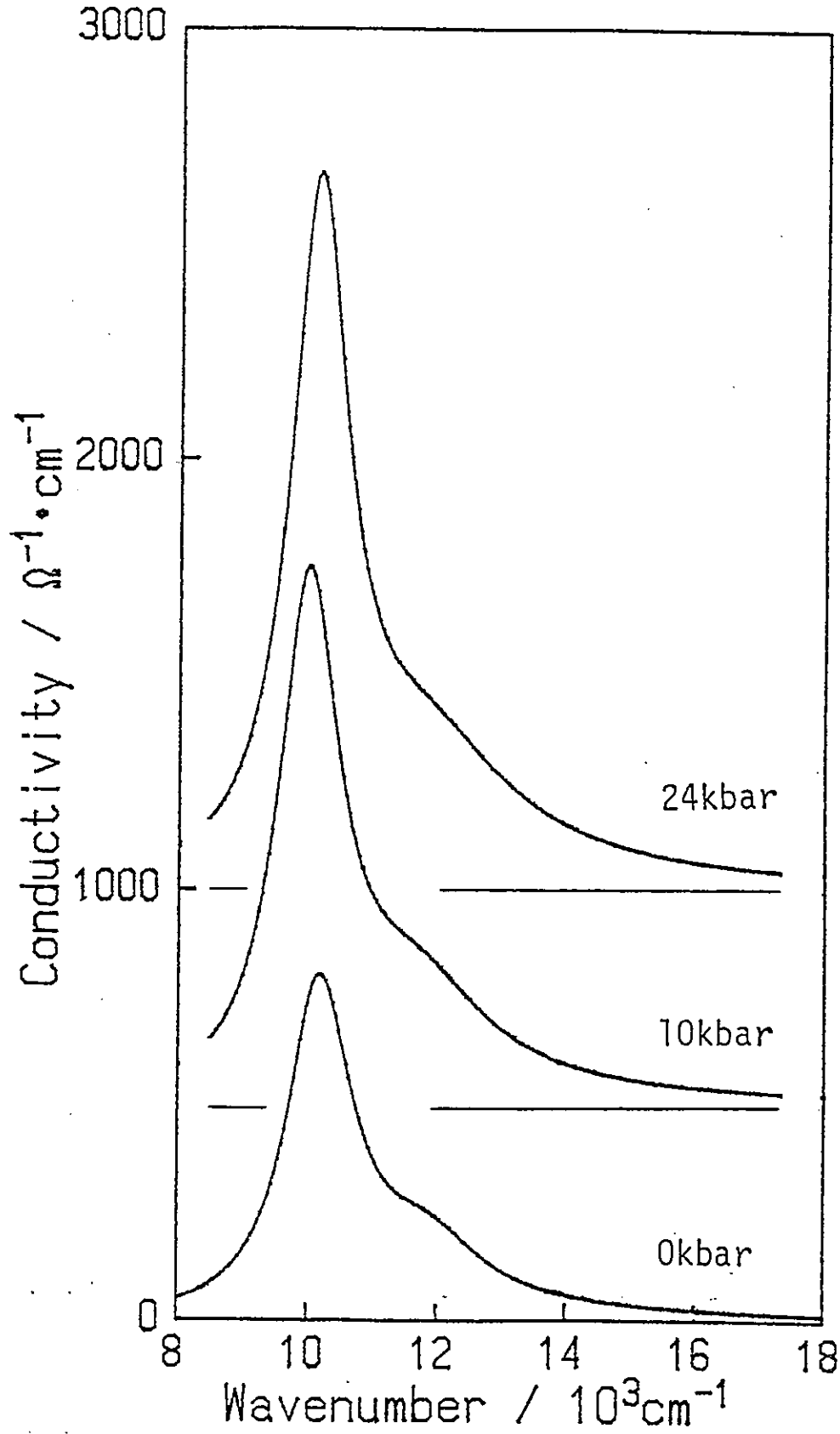


図2. Λ° ピレニ-TCNEの結晶構造²³⁾

(62)

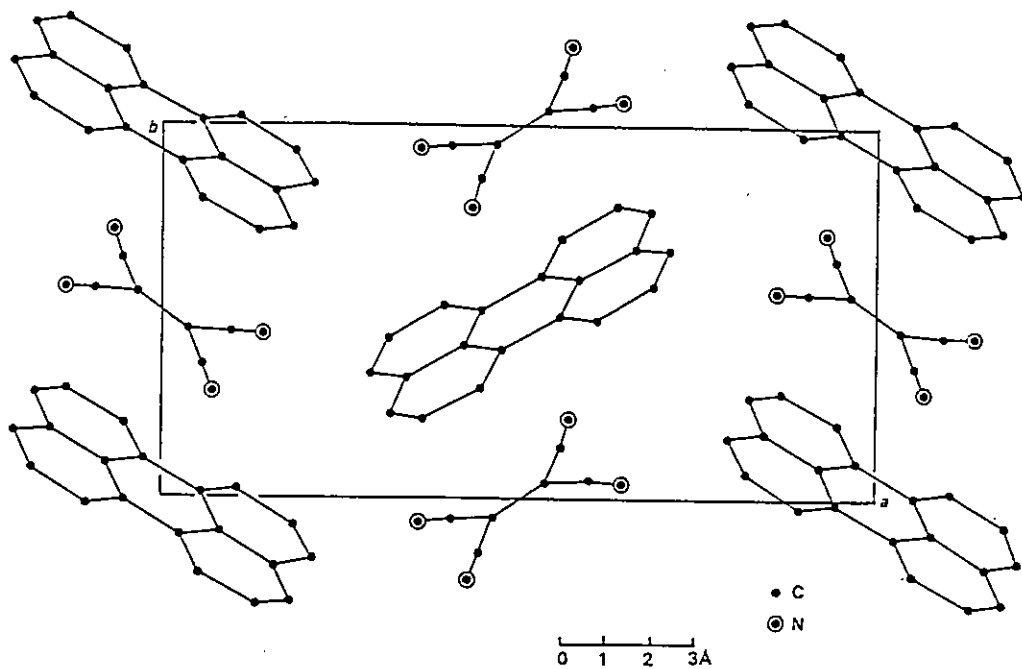
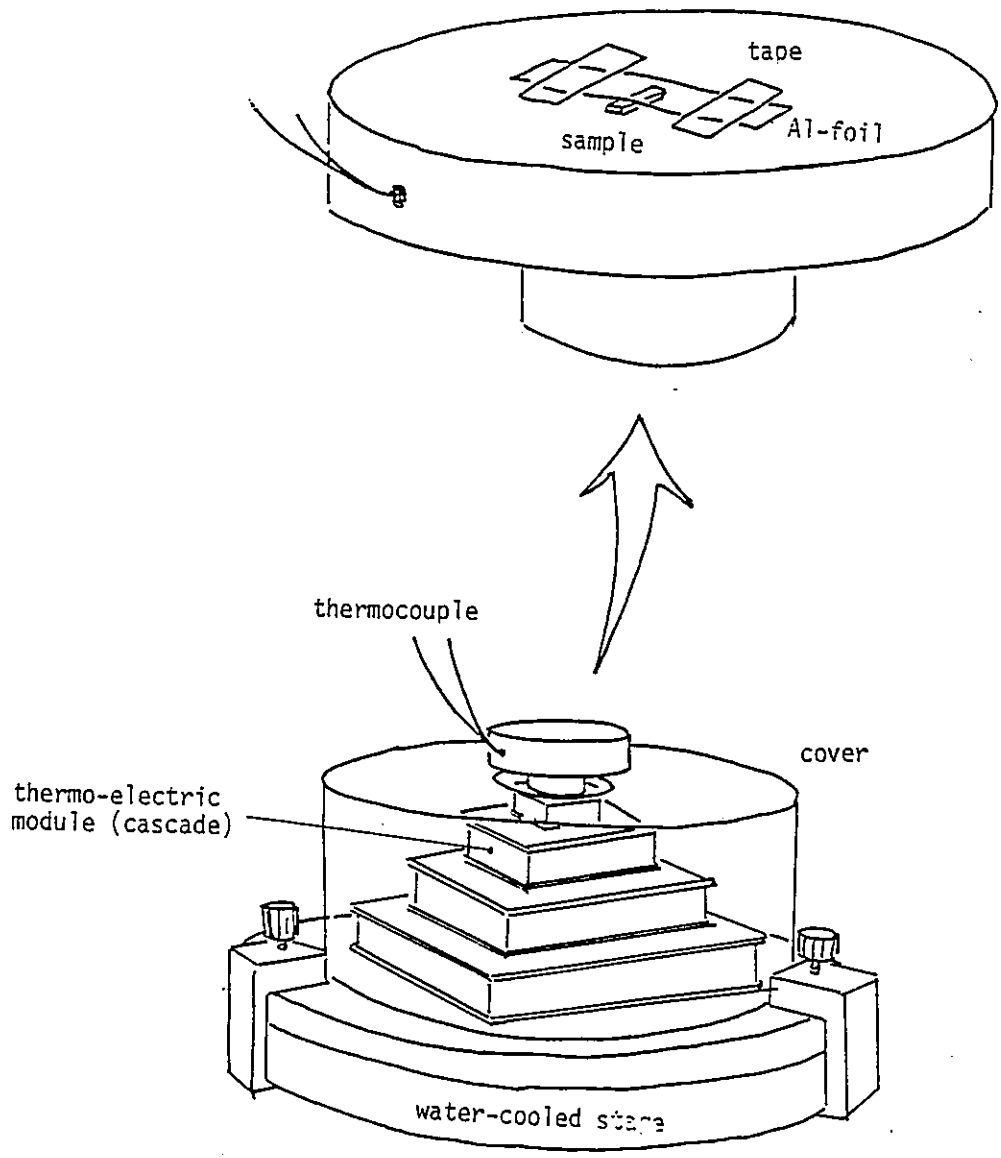


Fig. 2. Projection of the molecular arrangement on to the (001) plane.

図8. 低温に試料を保ちながら蒸着する装置



⑨ 9. Li^+TCNE のB特2 Li^+ (11b) の圧力変化

(69)

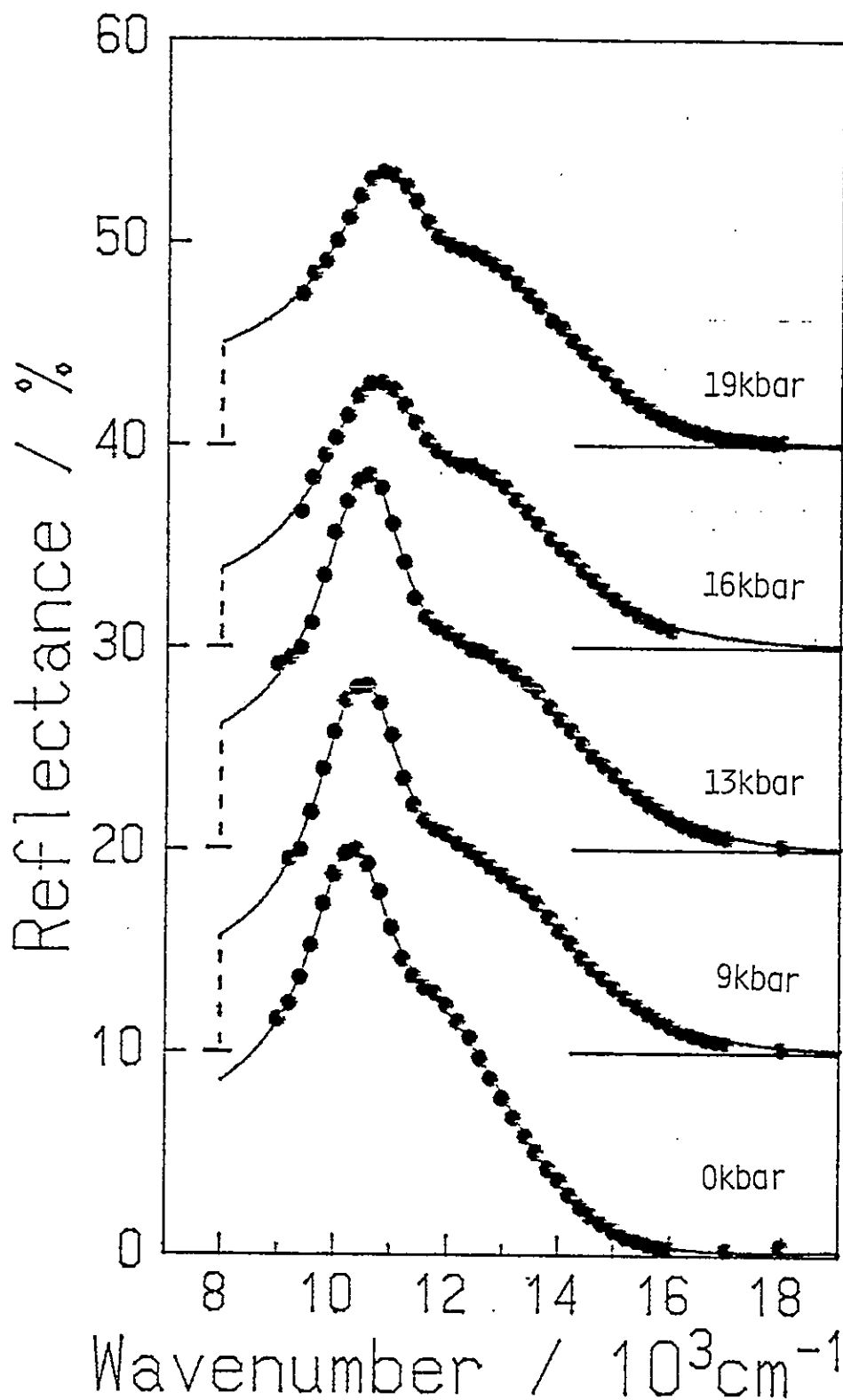
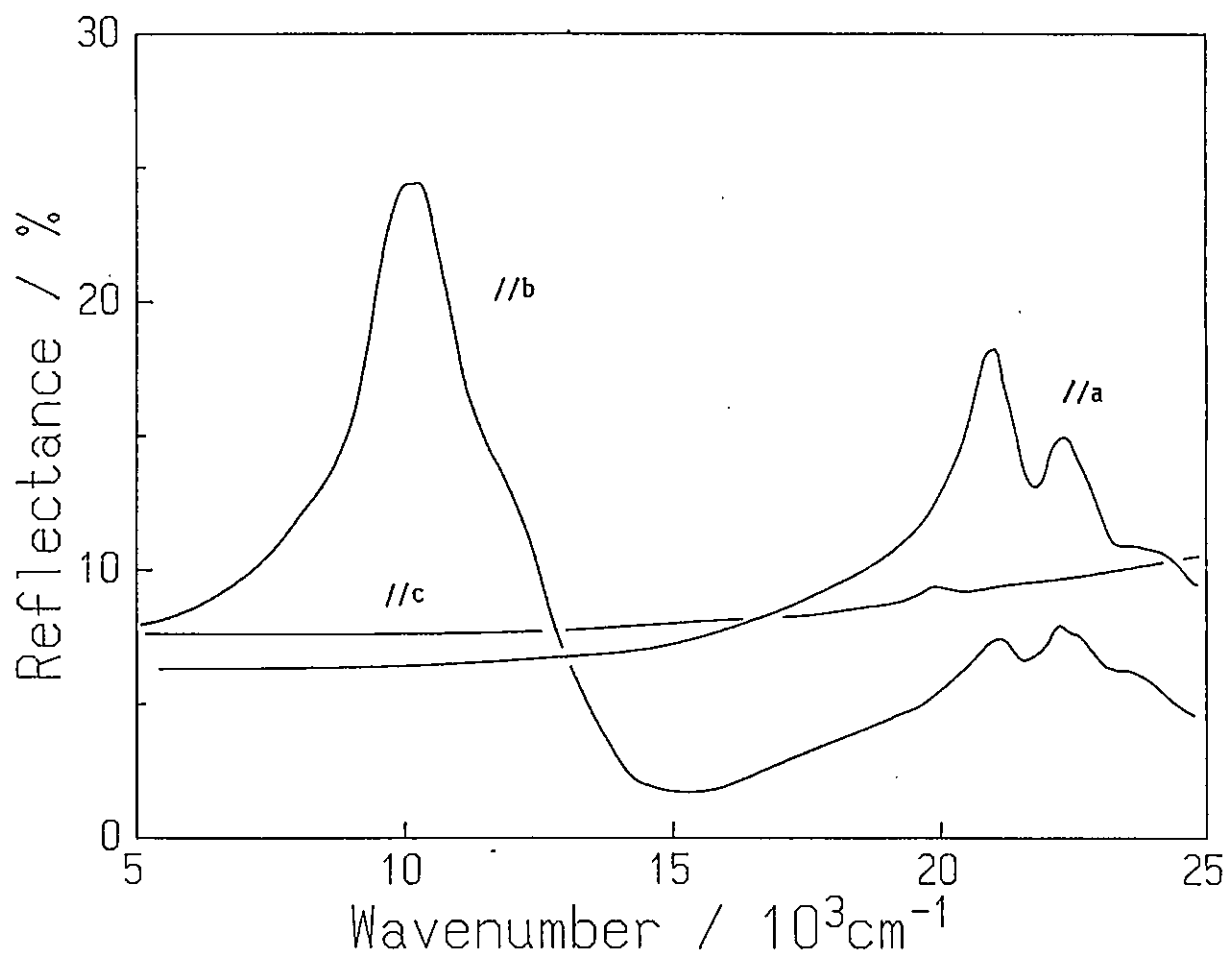


図10. 常温・常圧下 (Heセル) における
 Λ° / Λ° = -TCNE の反射と吸収



④ 11. $\Delta^{\circ} \gamma L \equiv -TCNE$ の σ_1 2 $\Delta^{\circ} \gamma L$ (11b) : 66)

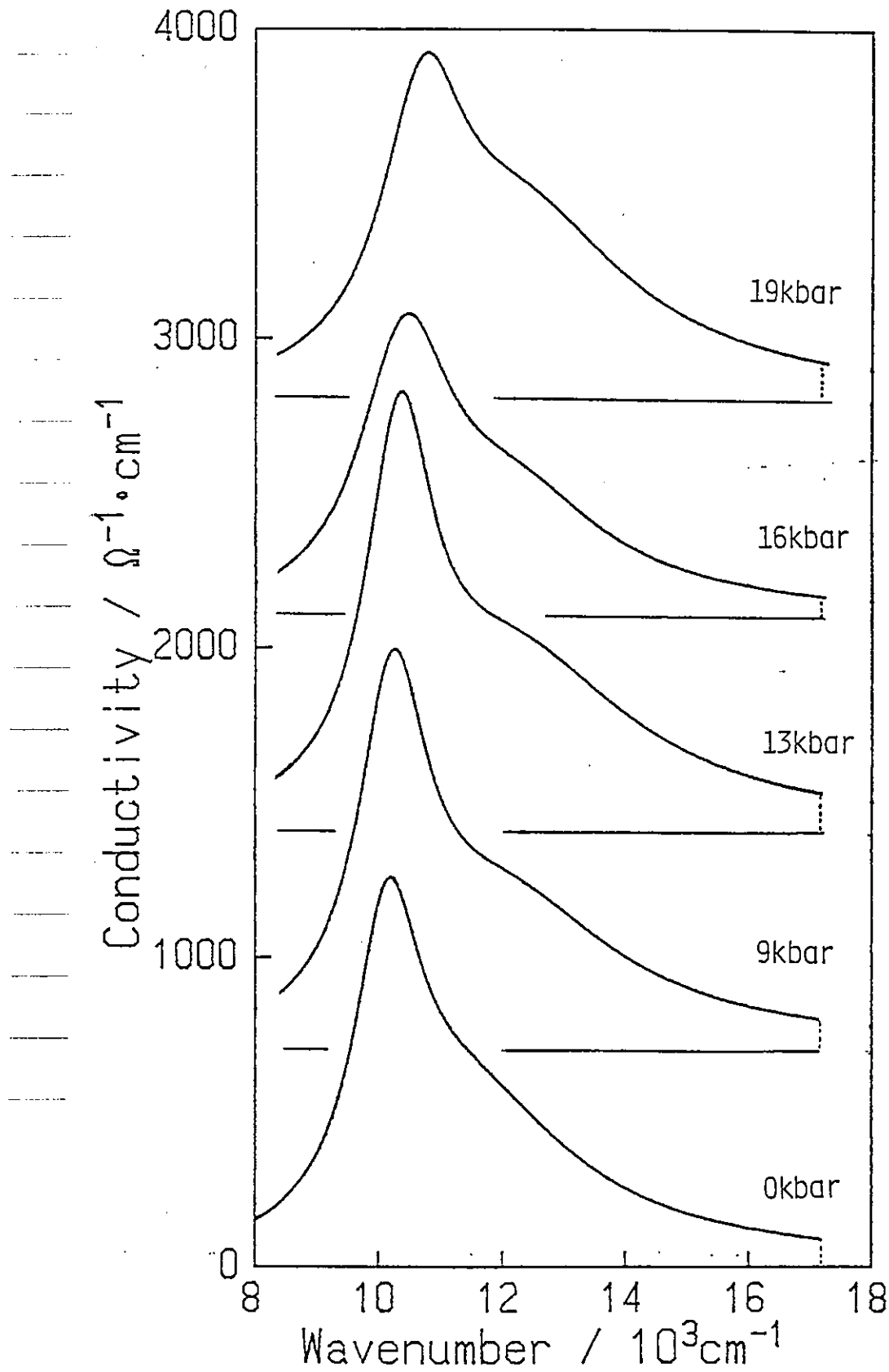


図12. α -リレン-TCNE, 常圧と高圧
(22kbar) のIRスペクトル

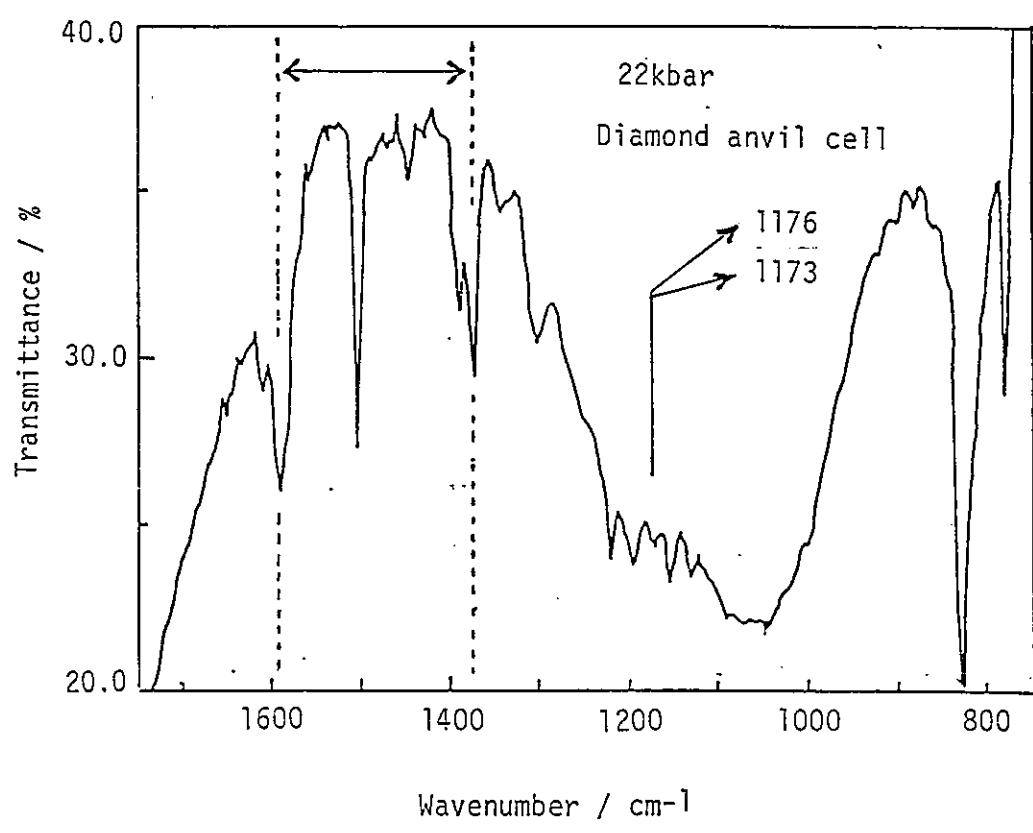
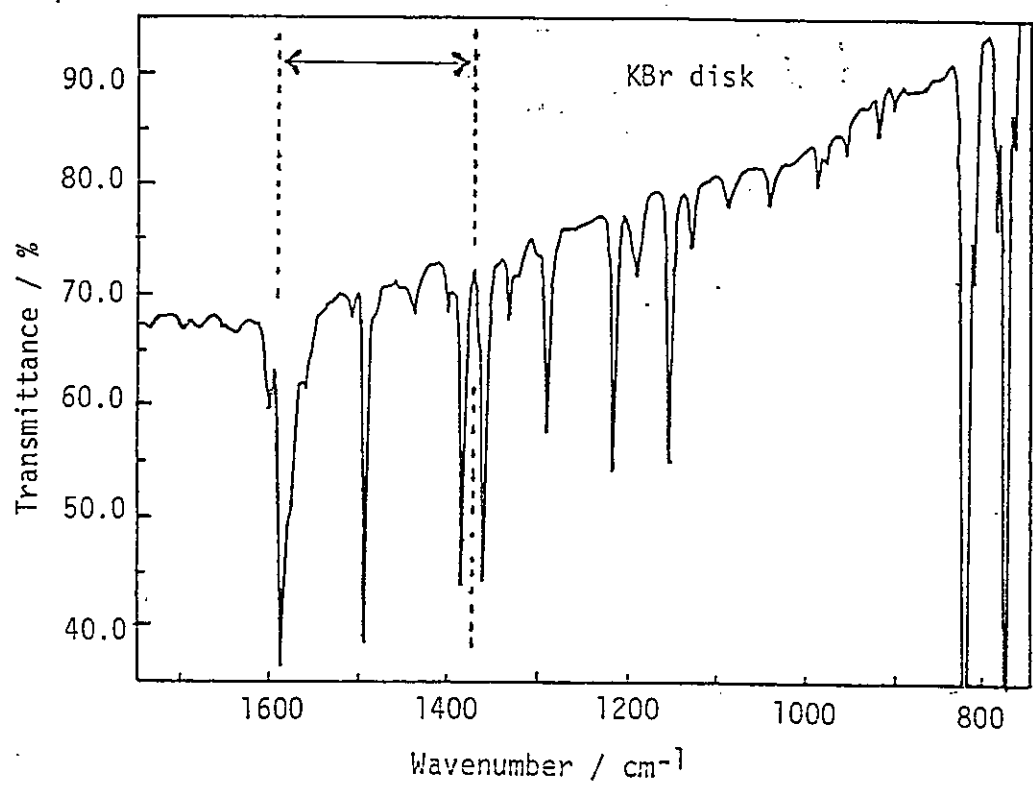
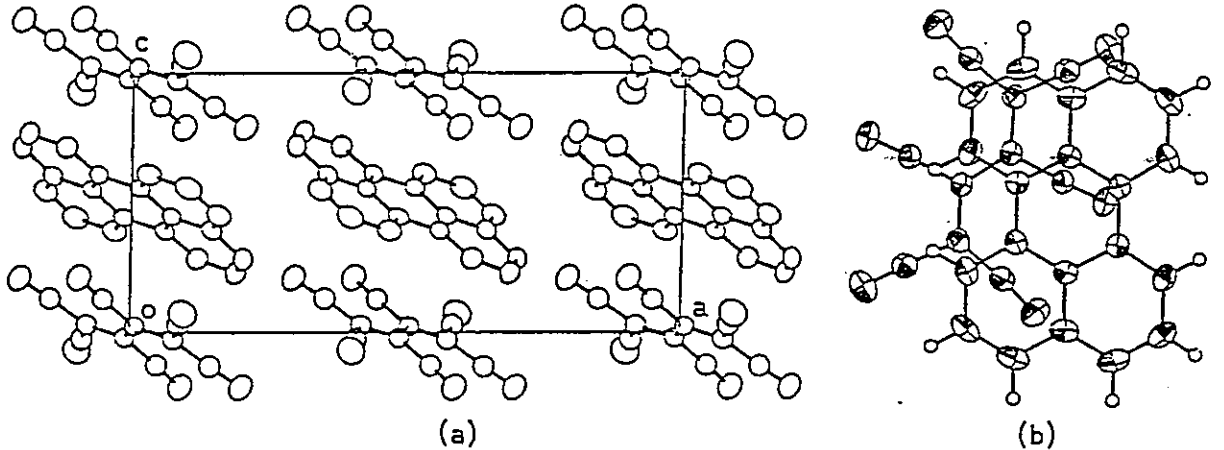


図13. ペリレン-HCB θ の結晶構造³⁰⁾



The crystal structure of perylene-HCB (a) projection along the b-axis and (b) a donor-acceptor pair projected onto the perylene best plane.

図14. パリレン-HCBDの反射スペクトル (常圧, 大気中)

69)

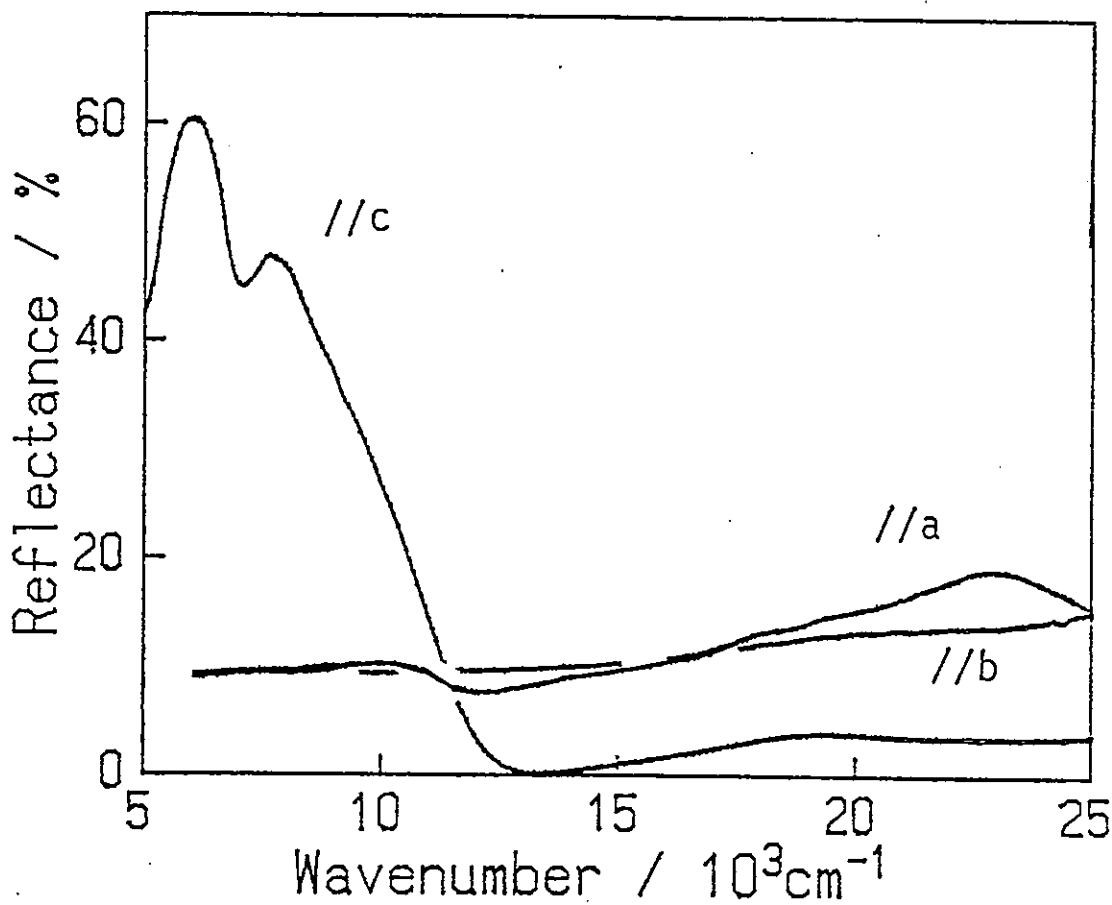


図15. α -HCB β (11c) 反射率の
波長の圧力変化

(90)

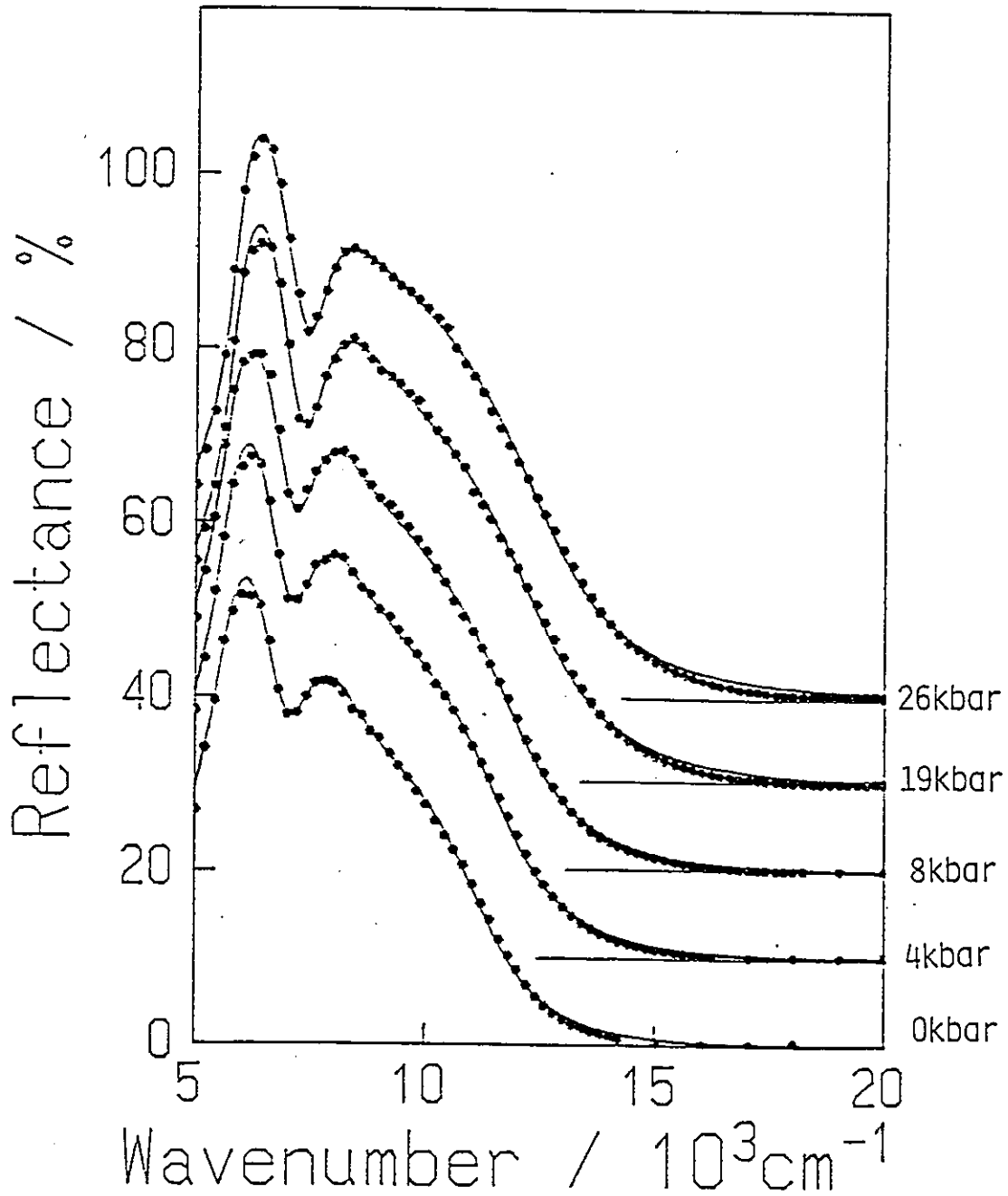


図16. $\Lambda^{\circ}4L = -HCB\theta$ の σ_1 2 $\Lambda^{\circ}3$ TL (91)

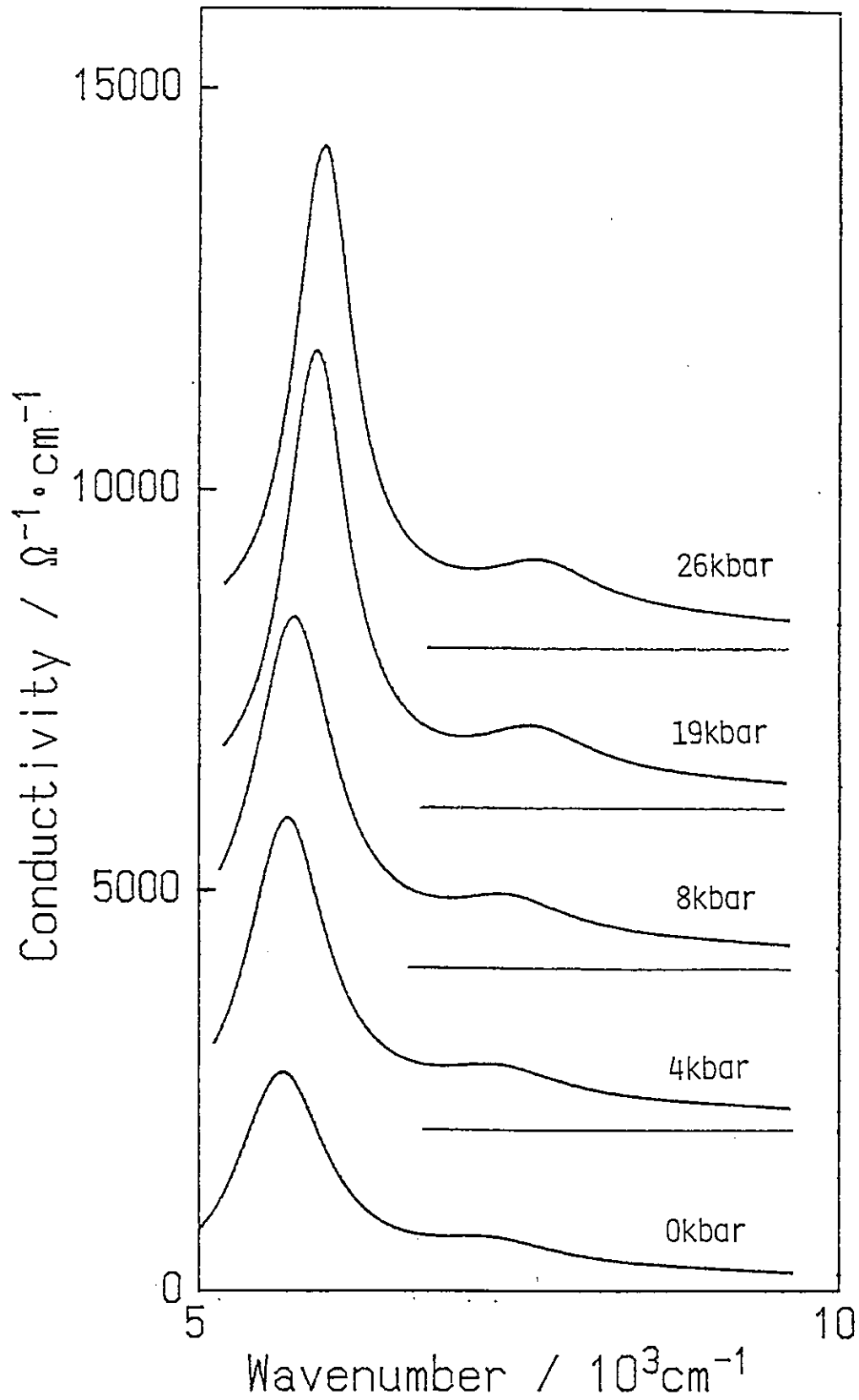


図17. DBTTF-TCNQの結晶構造³¹⁾

72

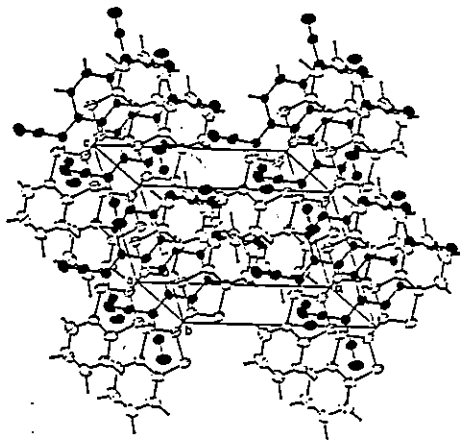


Fig. 1. Three-dimensional structure of DBTTF-TCNQ.

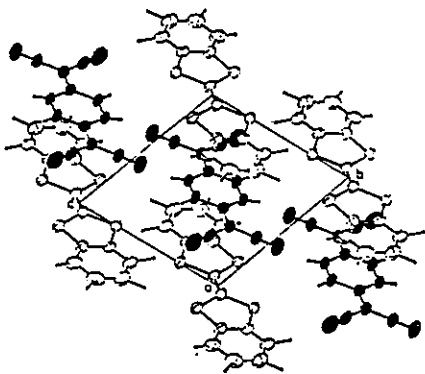
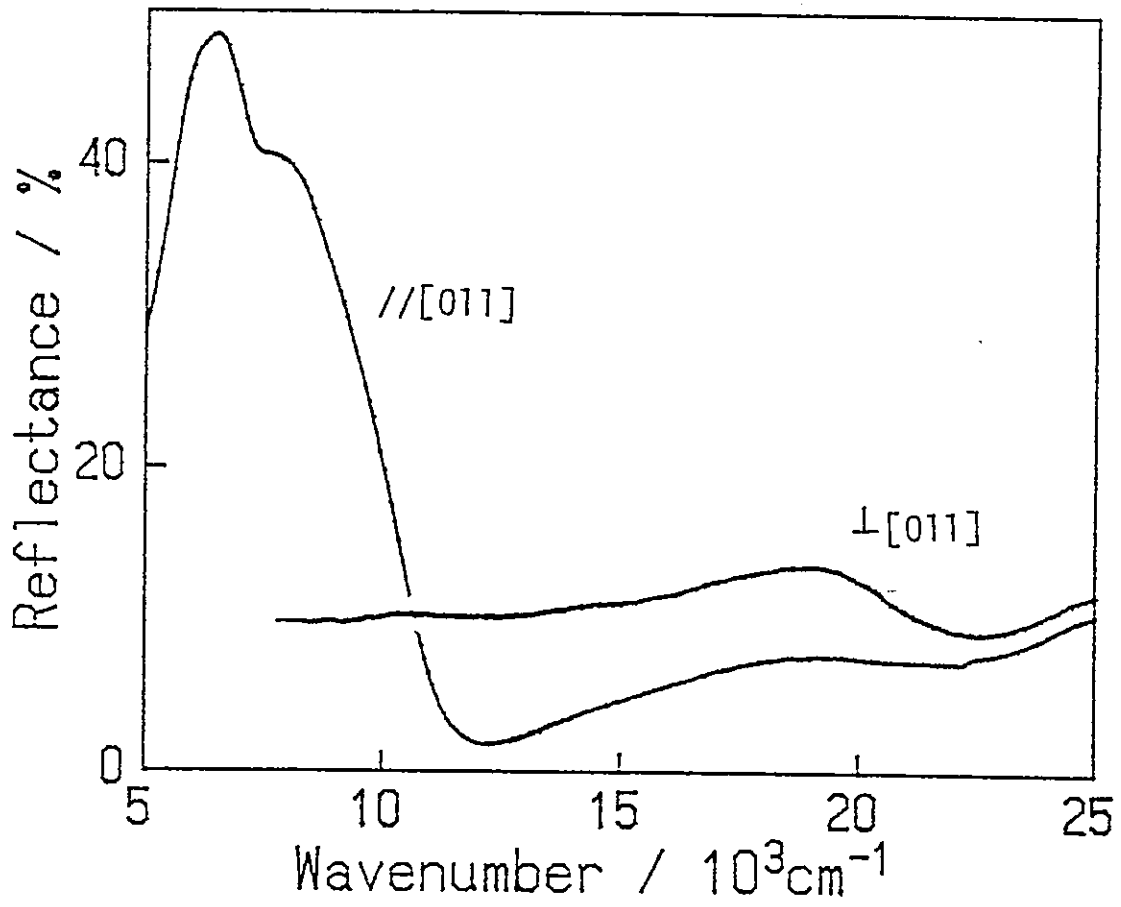


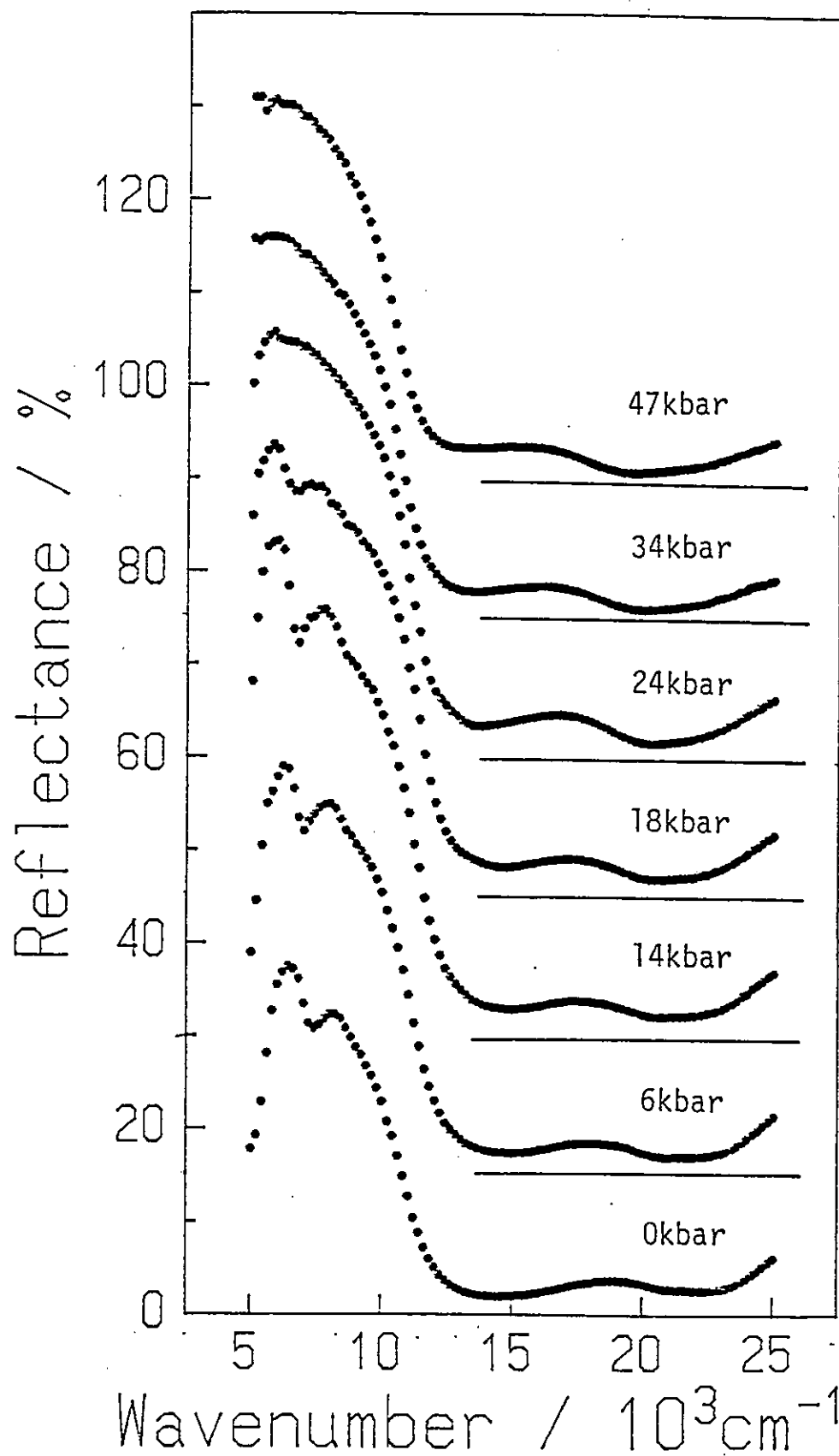
Fig. 2. The projection of the structure.

⑮ 18. BaTiF_2 -TCNQ の大気中での
反射スペクトル



④ 19. $\text{DBTTF-TCNQ} \parallel [011]$

(74)



④ 19. DBTTF-TCNQ // [011]

(74)

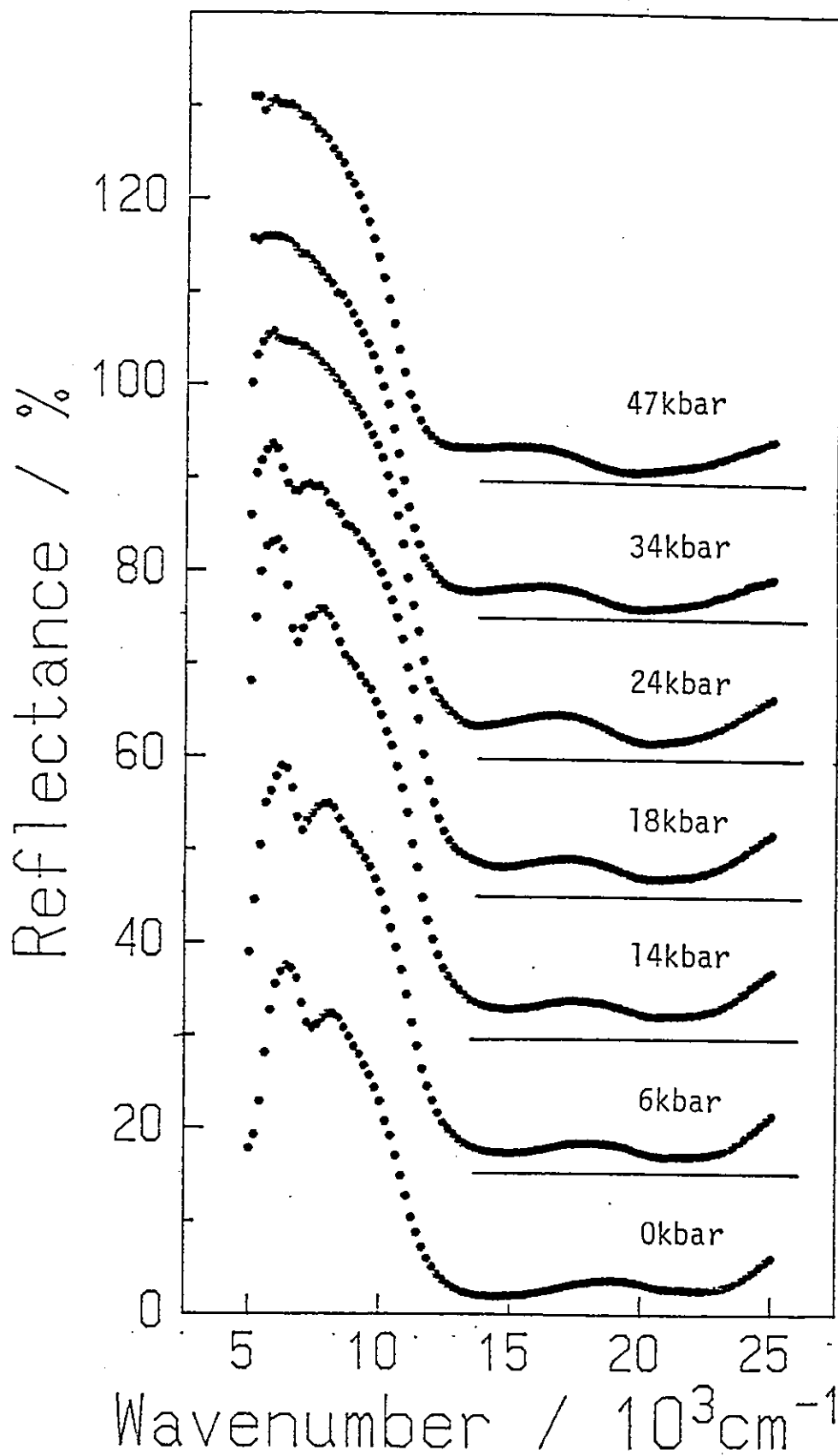


Fig 20. Θ BTTF-TCNQ \perp [011]

(75)

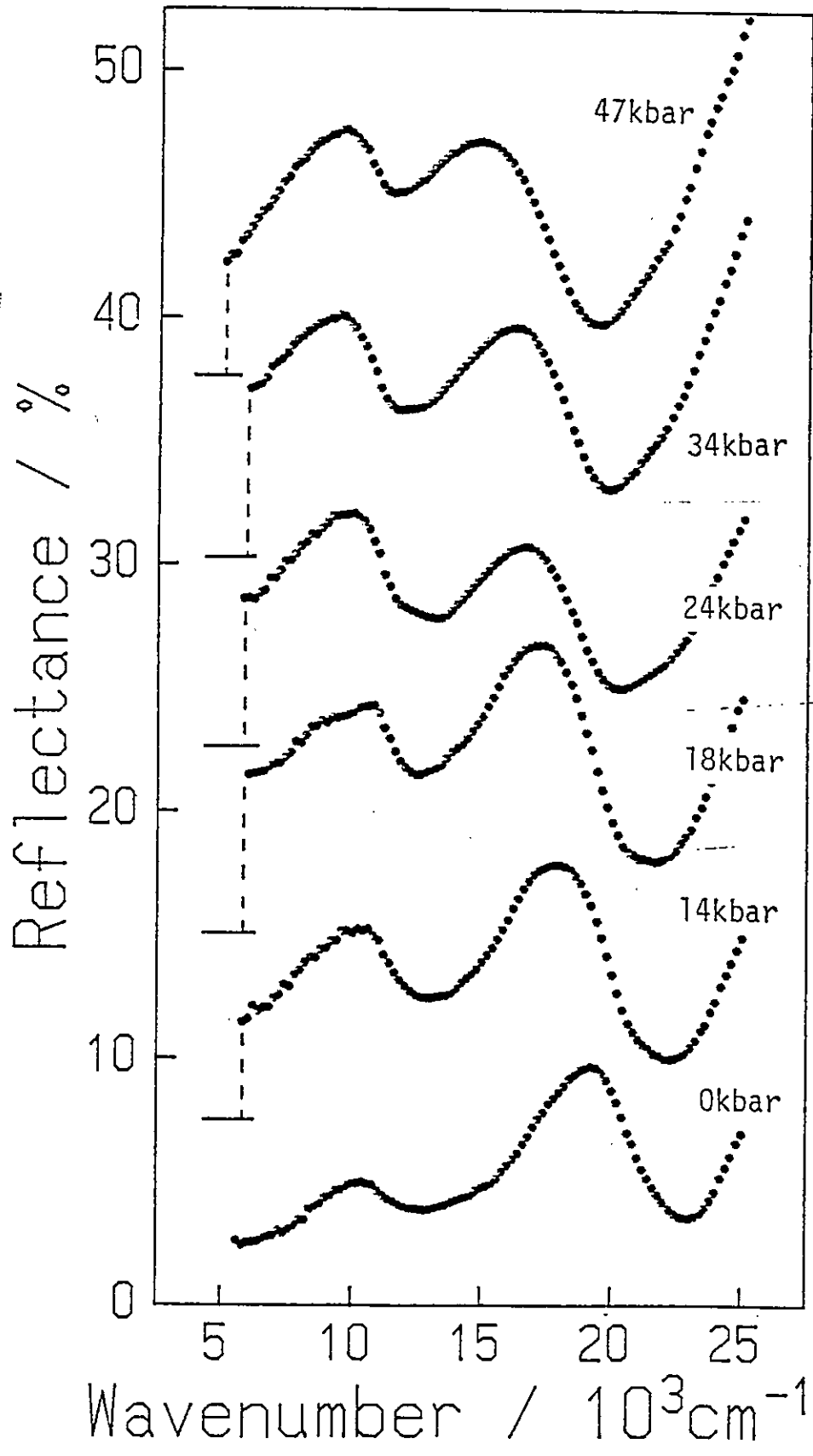


図21. BaTiF_2 - TCNQ の $\perp [011]$ 方向に現れる ν_1 の波数

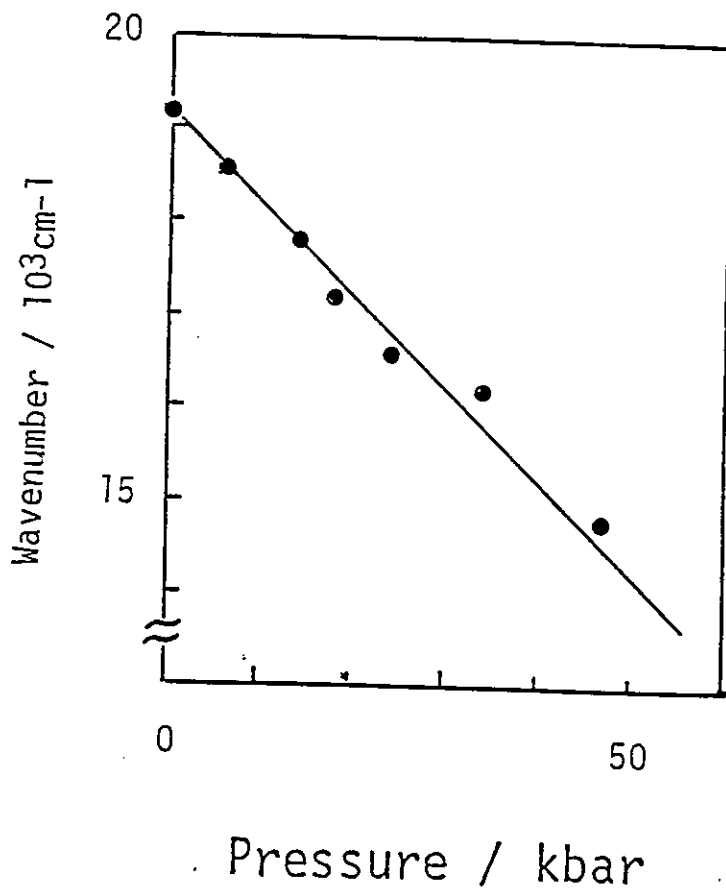


図22. 自動測定システム

(99)

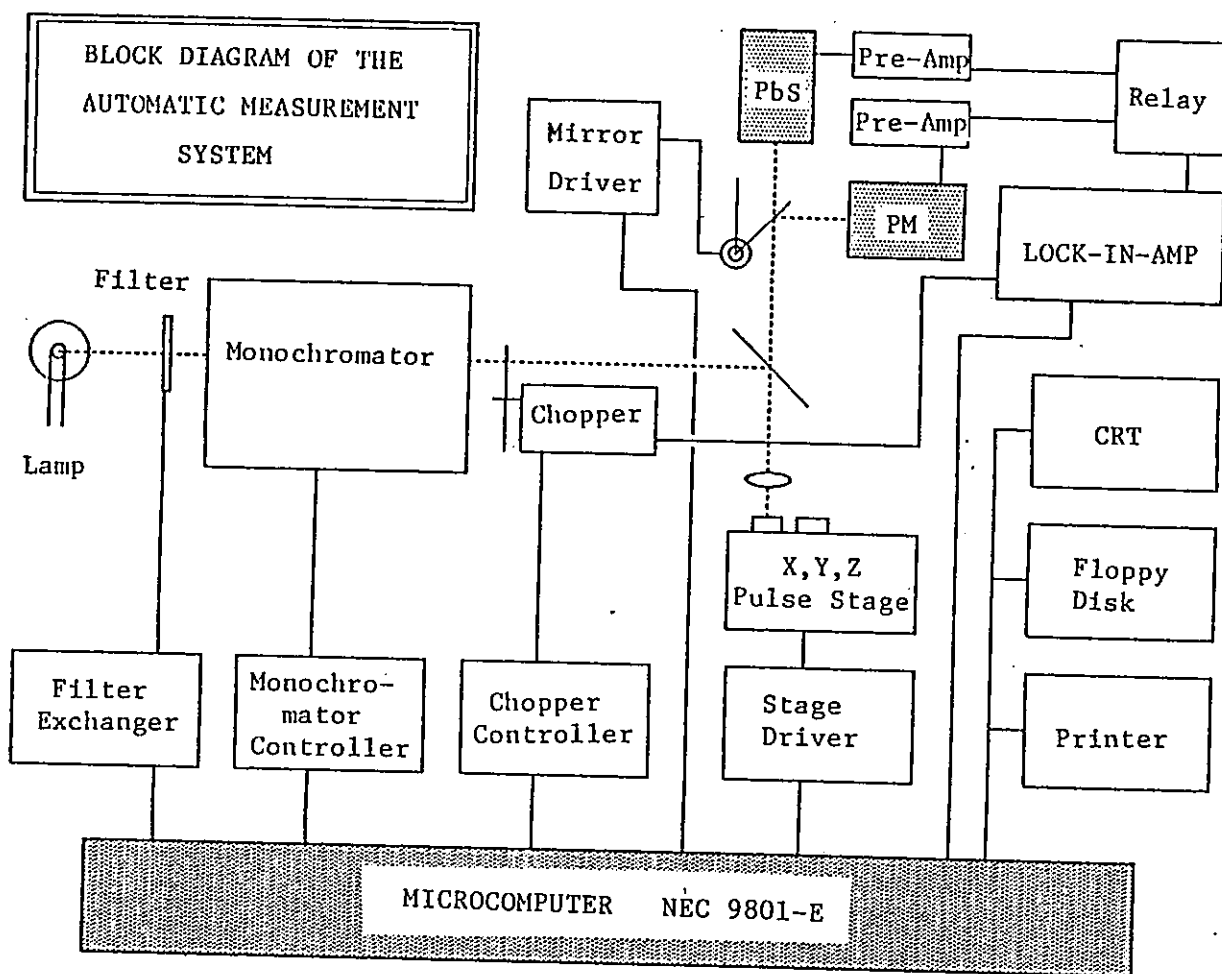


図23. π 及び $\lambda/2$ の交換

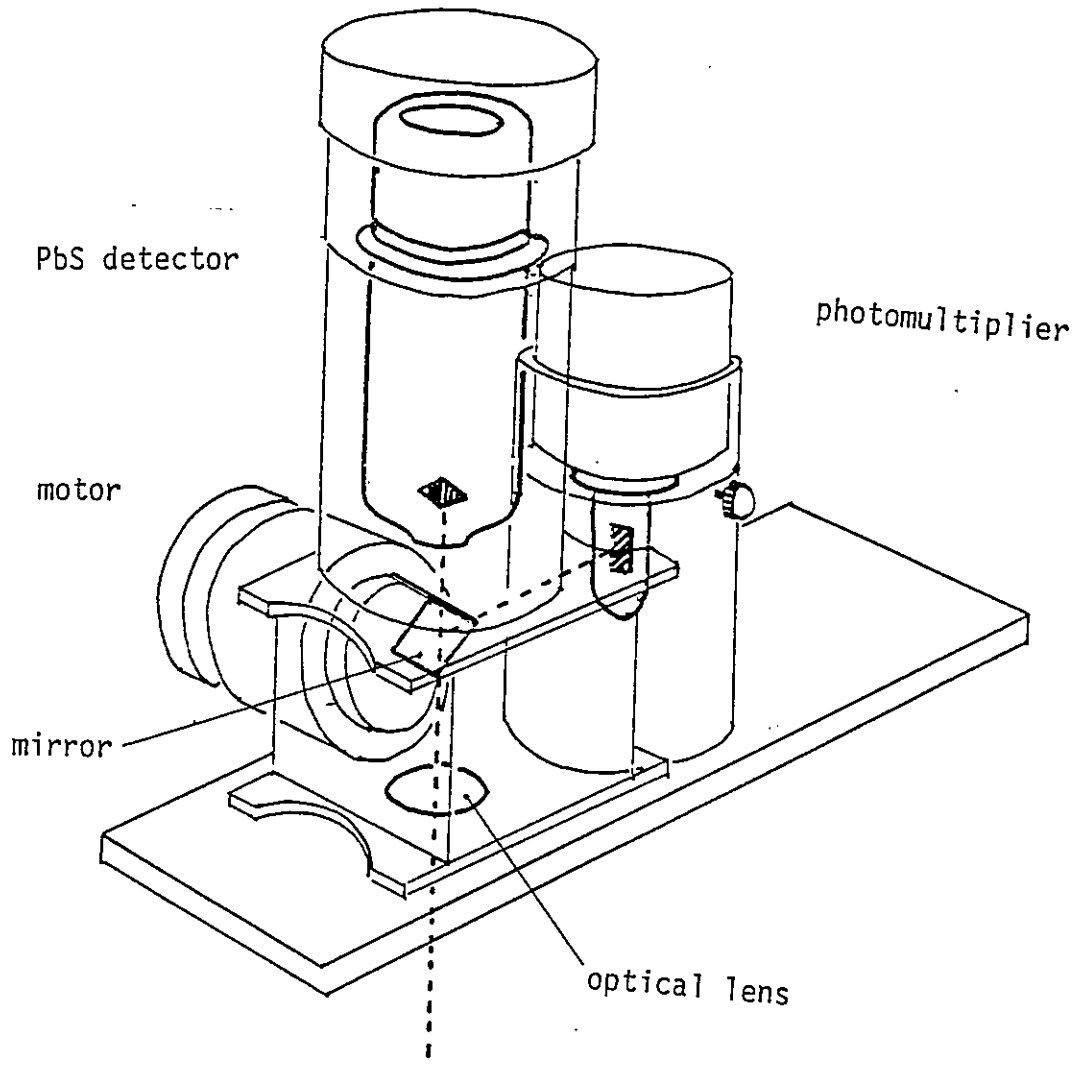


表1. $\Lambda^{\circ}\text{Li} = -\text{TCNQ}$ のカ-ブ・フッ
 ティニ-フの結果

圧力 (kbar)	0	10	24
n_0	1.38	1.53	1.59
$V (\text{\AA}^3)$	1154	1069	948
$a/2 (\text{\AA})$	3.66	3.52	3.32
ϵ_{∞}	1.94	2.28	2.43
$\tilde{\nu}_1 (10^3 \text{cm}^{-1})$	10.19	10.01	10.14
T_1	0.12	0.11	0.11
S_1	0.55	0.81	0.97
$\tilde{\nu}_2 (10^3 \text{cm}^{-1})$	11.88	11.72	11.85
T_2	0.18	0.23	0.27
S_2	0.13	0.27	0.39
f	0.49	0.76	0.99
f'	0.49	0.71	0.82
S_2/S_1	0.24	0.33	0.40
ρ	0.11	0.18	0.23
$t (\text{eV})$	0.34	0.43	0.49

表 2. Λ^0 リン - TCNE の CT 帯に関する
 カ-ブ・フィッティズ 2 相のデータ

(80)

圧力 (kbar)	0	9	13	16	19
n_0	1.38	1.52	1.55	1.56	1.57
$V (\text{\AA}^3)$	947	884	856	835	814
$b/2 (\text{\AA})$	4.117	3.97	3.91	3.86	3.81
ϵ_∞	2.94	2.83	3.11	2.75	3.25
$\tilde{\nu}_1 (10^3 \text{cm}^{-1})$	10.16	10.24	10.34	10.42	10.70
T_1	0.13	0.13	0.12	0.17	0.15
S_1	0.92	0.82	0.81	0.81	0.66
$\tilde{\nu}_2 (10^3 \text{cm}^{-1})$	11.50	12.12	12.24	12.24	12.34
T_2	0.35	0.35	0.37	0.29	0.34
S_2	0.93	0.76	0.96	0.47	0.91
f	1.15	1.04	1.22	0.83	1.13
f'	1.15	0.97	1.11	0.74	0.97
S_2/S_1	1.01	0.93	1.19	0.58	1.38
ρ	0.21	0.18	0.22	0.15	0.22
$t (\text{eV})$	0.47	0.44	0.49	0.41	0.51

表3. TCNE の ν_{2u} C-C 伸縮

(81)

	$\tilde{\nu}$ at 0 kbar	$d\tilde{\nu}/dP$	$\tilde{\nu}$ at 22 kbar
TCNE ⁰	1156 cm ⁻¹	0.41 cm ⁻¹ kbar ⁻¹	1165 cm ⁻¹
K ⁺ TCNE ⁻	1187	0.60	1200
Perylene -TCNE	1155	split	$\left. \begin{array}{l} 1193 \\ 1196 \end{array} \right\}$

TCNE⁰, K⁺TCNE⁻ の $\tilde{\nu}$ は、
文献20) による。

表4. C_6H_2 -HCB β のC-T帯に関する
 γ パラメータの値

(82)

圧力 (kbar)	0	4	8	19	26	大気中
n_0	1.38	1.47	1.52	1.57	1.60	1.00
$V (\text{\AA}^3)$	1064	1032	1001	914	859	1064
$c/2 (\text{\AA})$	3.91	3.84	3.78	3.62	3.51	3.91
ϵ_∞	2.49	2.99	2.97	2.89	2.98	2.26
$\tilde{\nu}_1 (10^3 \text{cm}^{-1})$	5.65	5.69	5.74	5.92	5.97	5.55
T_1	0.15	0.13	0.13	0.10	0.09	0.17
S_1	4.22	5.21	5.82	5.64	5.37	4.18
$\tilde{\nu}_2 (10^3 \text{cm}^{-1})$	7.26	7.32	7.40	7.60	7.67	7.28
T_2	0.19	0.18	0.16	0.15	0.13	0.19
S_2	0.59	0.69	0.66	0.72	0.53	0.50
$\tilde{\nu}_3 (10^3 \text{cm}^{-1})$	8.89	8.88	8.69	8.52	9.32	9.01
T_3	0.49	0.56	0.62	0.72	0.79	0.45
S_3	0.52	0.75	1.03	1.34	2.81	0.40
f	1.22	1.57	1.81	2.00	2.20	1.11
f'	1.22	1.52	1.70	1.72	1.78	1.11
S_2/S_1	0.14	0.13	0.11	0.13	0.10	0.12
S_3/S_1	0.12	0.14	0.18	0.24	0.52	0.10
ρ	0.44	0.56?	0.64?	0.68?	0.74?	0.40
$t (\text{eV})$	0.38	0.43	0.46	0.49	0.52	0.34

表5. DBTTF-TCNQのCT帯に関する
 のパラメータ = グラフデータ

83)

圧力 (kbar)	0	6	14	18	24	大気中
n_0	1.48	1.56	1.62	1.64	1.66	1.00
$V(\text{\AA}^3)$	574	548	514	497	(472)	574
$ (\vec{b} + \vec{c})/2 (\text{\AA})$	4.60	4.49	4.34	4.27	(4.16)	4.60
$\tilde{\nu}_1 (10^3 \text{cm}^{-1})$	5.86	5.57	5.31	5.07	(4.99)	5.94
P_1	0.203	0.206	0.186	0.246	(0.293)	0.201
S_1	3.01	4.46	7.27	7.51	(7.92)	2.78
$\tilde{\nu}_2 (10^3 \text{cm}^{-1})$	7.55	7.22	7.01	6.81	(6.65)	7.55
P_2	0.283	0.255	0.227	0.344	(0.398)	0.281
S_2	0.608	0.685	0.979	1.19	(1.14)	0.584
$\tilde{\nu}_3 (10^3 \text{cm}^{-1})$	9.32	9.03	8.83	8.94	(8.76)	9.23
P_3	0.247	0.309	0.369	0.304	(0.279)	0.181
S_3	0.100	0.208	0.493	0.250	(0.181)	0.054
f	0.94	1.22	1.87	1.72	(1.67)	0.87
f'	0.94	1.16	1.67	1.49	(1.37)	0.87
ρ	0.23	0.32	(0.51)	(0.49)	(0.49)	0.21
$h\nu_{CT}(\text{eV})$	0.73	0.69	0.66	0.63	(0.62)	0.74
$t(\text{eV})$	0.29	0.32	(0.38)	(0.36)	(0.35)	0.28

<付> パリレン-TCNQのCT帯の圧力変化
に関するさらに詳しい議論

II-3.①で調べたパリレン-TCNQについ
て、さらに、0, 4, 8, 11, 18, 20 kbarにおける
110偏光の反射スペクトルの測定をおこな
た。圧力媒体としては潤滑油を用いた。

測定結果について、本論文と同様の解析を
おこなった。また、Mullikenの理論に基づ
き、

$$h\nu_{CT} = \sqrt{\Delta^2 + 4t^2}$$

の関係を用いて、 Δ の値を求めた。 Δ の値は
極限構造としてのイオン化状態と中性状態の
エネルギー差に対応するもので、言い換えて
は、ドナー・サイトとアクセプター・サイト
の実効的なサイトエネルギー差という意味を
持つ。 $h\nu_{CT}$, t , Δ を圧力に対してプロット
したものを図Aに示す。多少データにばらつ
きがあるが、 t は圧力の増加とともに単調に
増加し、 Δ は単調に減少している。

(付2)

変化の割合は、およそ

$$\frac{1}{t} \frac{\partial t}{\partial p} = 0.014 \text{ kbar}^{-1}$$

$$-\frac{\partial \Delta}{\partial p} = 0.012 \text{ eV kbar}^{-1}$$

となるが、こちらはリ-ズ+ブルな値である。

図A. パリレン-TCNQの $h\nu_{CT}$, Δ , t の圧力変化

付3)

