

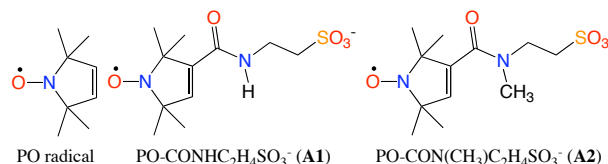
1C17 純有機磁性金属 κ - β'' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)の単結晶 ESR 測定による二次元スピン拡散の観測

(兵庫県立大院・物質理) 坪広樹, 坪(佐藤)あかね, 山田順一, 中辻慎一¹

Observation of a two-dimensional spin diffusion in ESR study of the single crystal of a purely-organic magnetic metal, κ - β'' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)

(University of Hyogo) Hiroki Akutsu, Akane-Akutsu Sato, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji

私達はこれまで安定有機ラジカルとスルホ基(-SO₃⁻)を合わせ持つ有機磁性アニオンを作成し、これを有機ドナーと組み合わせることにより純有機磁性導体を開発してきた。



2009年の分子科学総合討論会で、私達は表題塩**1**が少なくとも1.7 Kまで金属的挙動を示すことを報告した[1]。この塩では2つの結晶学的に独立なドナー層(κ -と β'' -)が存在し(図1)、両者のバンドフィリングが異なっていた(0.79と0.71)。さらに、昨年の分子科学総合討論会で(TTF)₃(A2)₂を報告した[2]。このTTF塩**2**も2つの結晶学的に独立なドナー層(D_AとD_B)を有し、両者のTTFの価数が異なっていた(+0.75と+0.5)。両塩共に結晶学的に独立なアニオン層は1つであるが、その中でアニオンはすべて同じ方向を向いていた。つまり負電荷を有する-SO₃⁻基を矢印の先、ラジカルの>N-Oを矢印の尾に例えると、↑↑↑↑↑↑のように分極していた。続いて、分極アニオン層を→に例えると、**1**と**2**の塩の結晶構造は模式的に、← κ → β'' ← κ →および、←D_B→D_A←D_B→と書ける。-SO₃⁻基の負電荷に囲まれているドナー層(β'' およびD_A層)の方が正に大きな価数を有していた。今回、分極アニオン層がドナー層に与える静電場の大きさを推測することが出来た[3]。その結果、**1**では3.2 V、**2**では7.7 Vもの静電場を与えていた。この静電場により、負側に接するドナー層はより正に大きく酸化され、アニオン層の左右でドナー層の価数が異なると考えられる。つまり、同じ結晶内の両ドナー層のフェルミレベルは異なっていることになる。

さて、**1**の塩では、 κ -層のBEDT-TTFとPOラジカルのスピン中心>N-Oとの間にS...O = 3.638(10) Åの比較的短い接触が観測されていて、 κ -層を介したラジカルスピン間の磁氣的相互作用の存在が期待された。SQUIDによる0.5-300 Kの範囲での磁化率測定の結果[1]、磁化率は1次元交互鎖モデルにフィットすることが出来、J₁ = -0.80, J₂ = -0.69 Kであった。アニオン層中で、**A1**アニオンは水素結合により1次元鎖を形成していて、この鎖に沿って5.880(13)および5.935(11) ÅのO...O接触がある。そこで我々はこのラジカル間の直接相互作用によってこの弱い反強磁性相互作用が発現していると結論づけた。この結果は、磁氣的相互作用に κ -配列のドナー層は全く関係していないことを示していた。

今回、**1**の単結晶のESR測定を行った

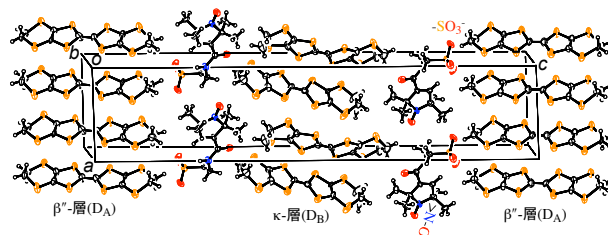


図1 塩**1**の結晶構造

ので報告する。単結晶を用い、まず、当研究科所有の JEOL JES-FE3XG ESR spectrometer により室温での測定を行った。ローテーターが無いので角度の誤差は大きい。得られた結果を図 2 に示す。 b 軸回転が \sin 関数的なのに対して、 a 軸回転では、極大値から約 55 度のマジックアングルに極小値が観測されていることから、この塩は低次元スピン拡散の特徴を示していることが解る。続いて、分子科学研究所所有の Bruker E500 ESR spectrometer により低温から室温までの測定を行った。まず、線幅の a 軸回転の角度依存を図 3 に示す。 g 値は 90 度周期で \sin 関数的な振る舞いをしているのに対して、線幅(図 3)はやはり極大値から約 55 度のマジックアングルに極小値が観測されていた。また、この傾向は 4 K でも変わらなかった。これより、低次元スピン拡散の特徴を有していることが確定した。また、図 2 および図 3 のデータを 2 次元スピン拡散の理論式[4]にフィッティングした。図中の実線はその結果である。実測値とよく合っていて、この系が 1 次元ではなくて 2 次元スピン拡散の特徴を持つことが解った。この結果は、PO ラジカルのスピンの κ -ドナー層を介して 2 次元的に相互作用していることを示唆する。続いて、この ESR シグナルの温度変化(4-300 K)を測定した。その積分強度の温度変化を 1D 交互鎖モデルでフィットしたところ、 $J_1 = -1.09$, $J_2 = -0.77$ K であった。この値は、静磁化率測定から得られた値($J_1 = -0.80$, $J_2 = -0.69$ K)とほぼ一致しており、よって、この ESR シグナルは PO ラジカルのスピンの由来していると考えられる。

さて、室温では 1 本だったピーク(Peak 1)は低温では 2 本になる。残りの 1 本(Peak 2)は線幅がずっと狭く($\Delta H_{pp} \approx 1$ G at 4 K)、またピーク強度も弱い。線幅の値より、 κ -層からではなくて、 β' -層のドナーに由来していると推測できる。 g 値(2.008-2.016)も妥当であった。このシグナルの強度は 10 K ぐらいより、温度上昇に伴い比較的急激に減少し、90 K で 1/10 になり、その後、線幅の広がりにより、120 K で見えなくなる。この結果は、 σ/T の挙動と類似している(図 4)。詳細は当日報告する。ESR 測定でお世話になった分子科学研究所の藤原基靖先生に感謝いたします。

- [1] H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Hosokoshi, S.S. Turner, *Chem. Mater.* 33 (2011) 762.
- [2] H. Akutsu, A. Kawamura, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *CrystEngComm* 13 (2011) 5281.
- [3] M. Suda, N. Kameyama, A. Ikegami, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 865.
- [4] R.E. Dietz, F.R. Merriitt, R. Dingle, D. Hone, B.G. Silbernagel, P.M. Richards, *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971) 1186.

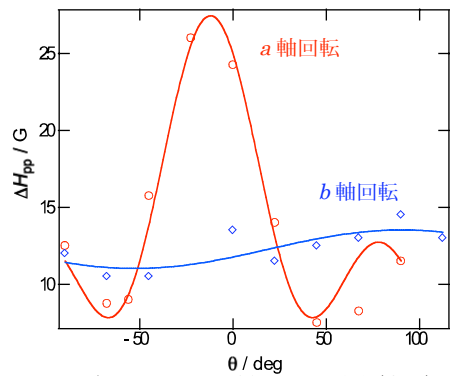


図 2 塩 1 の ESR の線幅の角度依存(室温)

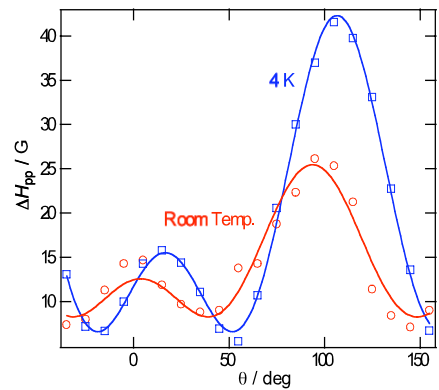


図 3 線幅の角度依存(RT と 4K)

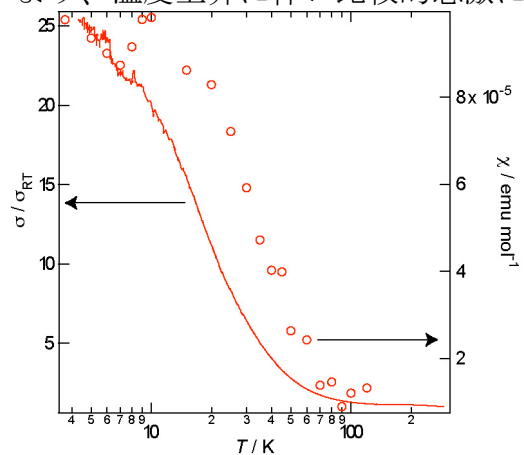


図 4 伝導度(左)と Peak 2 の積分強度(右)の温度依存。磁化の絶対値は Peak 1 の値から推測。