

自己ドーピング型純有機磁性金属 κ - β'' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃) の低温構造

¹阪大院理, ²分子研

○ 坏広樹¹, 売市幹大², 山本浩史², 中澤康浩¹

Low Temperature Structures of Self-doped Purely Organic Magnetic Metal, κ - β'' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)

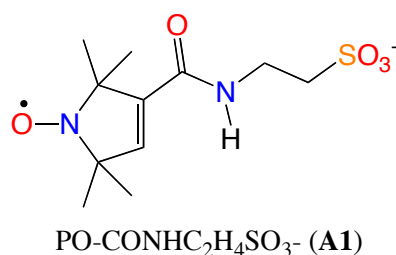
○ Hiroki Akutsu¹, Uruichi Mikio², Hiroshi M. Yamamoto², Yasuhiro Nakazawa¹

¹Department of Chemistry, Osaka University, Japan

²Institute for Molecular Science, Japan

【Abstract】 The title compound has dual donor layers with different oxidation state. The band filling difference was caused by the dipole moment of the anion layers, in which each anisotropic anion forms head-to-head arrangements. The previous ESR measurements indicate that angular dependences of g values at room temperature and 4 K are distinctly different. So, we have measured angular dependences of g values at several temperatures, for which we find a transition at 50 K. We also performed X-ray analyses at several temperatures. We will also report temperature-dependent crystal structures.

【序】 表題塩はアニオン層中で **A1** アニオンが同じ向きに head-to-head で配列することによって分極していた。分極のプラス側に囲まれた β'' -層とマイナス側に囲まれた κ -層では Band Filling が異なり、平均価数はそれぞれ +0.58 と +0.42 であることが分かっている [1, 2]。2012 年の分子科学討論会においてその ESR 測定の結果を報告した。線幅の角度依存においてマジックアングルに極小が現れることとその振幅より 2 次元スピン拡散が起きていること、また、 g 値の角度依存が 4 K と室温では大きく異なることを報告した。その時、 g 値はスピンが存在する化学的環境によって決まる値であり、普通、温度により大きく変化することはないとの指摘を受けた。この時点では角度依存は 4 K と室温でしか測定していなかった。そこで、今回、各温度での ESR シグナルの角度依存を測定したので報告する。また、24, 50, 103, 150, 200, 303 K での X 線結晶構造解析を行った。Disorder があるため解析が難しく、ただいま解析中である。



【実験】 分子科学研究所にて Bruker E500 ESR spectrometer を用い、低温から室温までの角度依存測定 (a 軸回転) を行った。低温 X 線構造解析は、103 K 以上の測定は当

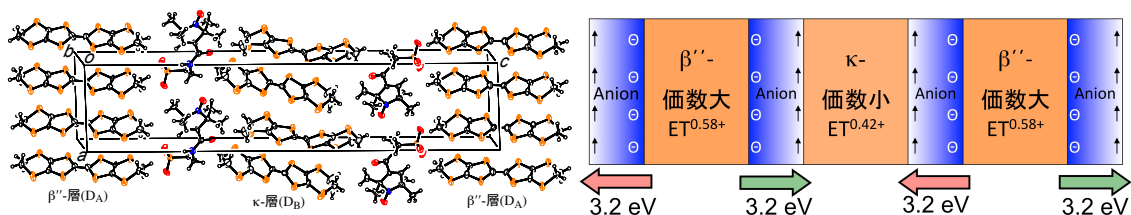


図 1. (a) κ - β'' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃) の結晶構造(左)と(b)模式図(右) 負電荷に囲まれた β'' -層の方が、負電荷から遠い κ -層よりも大きな酸化数を有している。

研究科のマシン、24 及び 50 K の測定は分子科学研究所にて、微小単結晶 X 線構造解析装置を用いて行った。

【結果・考察】図 2 に各温度での g 値の角度依存を示した。室温から 50 K までは 100°付近が凸になる角度依存を示し、また振幅はそれほど大きくない。PO ラジカルは N-O 結合が a 軸にほぼ沿っているため、角度依存は小さくなると考えられることから、ラジカル上のスピンの角度依存と考えられる。一方、25 K より低温では 100°付近が凹の角度依存に変わる。振幅もかなり大きくなっている。 a 軸回転では BEDT-TTF 分子の分子長軸の法線方向が回転軸になるため g 値の変化が大きいためと考えられることから、BEDT-TTF 上のスピンを見ている可能性がある。

続いて線幅の角度依存について示す。どの温度でも低次元スピン拡散が観測された。その角度依存は次の式に従う。

$$\Delta H = A|3\cos^2\theta - 1|^n + B \quad 1D: n = 4/3; 2D: n = 2 [3]$$

カーブフィッティングにより各温度での n を求めた。 n の温度依存を図 3 に示す。室温では 2 次元であったが、温度低下に伴いだんだん 1 次元になり、また 50 K 以下では次元性が上昇し、低温では再び 2 次元になることがわかった。2012 年の報告では 4 K と室温での測定だったので、2 次元的に見えたが、実際は次元性が温度変化している可能性が明らかになった。

g 値の角度依存の 50 K を境にした変化や次元の温度変化がなぜ起こるのかを解明するために、X 線結晶構造解析を低温でも行った。しかし、この系では κ -層に 90 度配列の回転したドナーが存在するという Disorder があり、この Disorder の低温での扱いが今の所うまくいっていないため、結果をここに載せることはできなかった。しかし、全ての温度で R_{merge} が 10% 以下の測定ができていて、格子定数が大きく変わるような構造相転移は観測されていない。結果は、解析が成功すれば当日報告する。また、価数変化の解明のためラマン測定も行った。時間が許せば当日報告する。

最後に、ESR 測定でお世話になりました分子科学研究所機器センターの藤原基靖氏、24 及び 50 K の低温 X 線測定でお世話になりました岡野芳則氏に感謝いたします。

【参考文献】

- [1] H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Hosokoshi, and S. S. Turner, *Chem. Mater.* **23**, 762 (2011).
- [2] H. Akutsu, K. Ishihara, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, and Y. Nakazawa, *CrystEngComm* **18**, 8151 (2016).
- [3] R. E. Dietz, F. R. Merritt, R. Dingle, D. Hone, B. G. Silbernagel, and P. M. Richards, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1186 (1971).

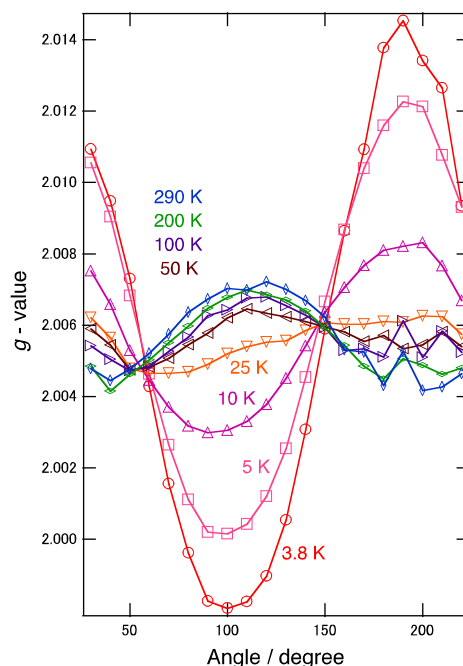


図 2. 各温度での g 値の角度依存

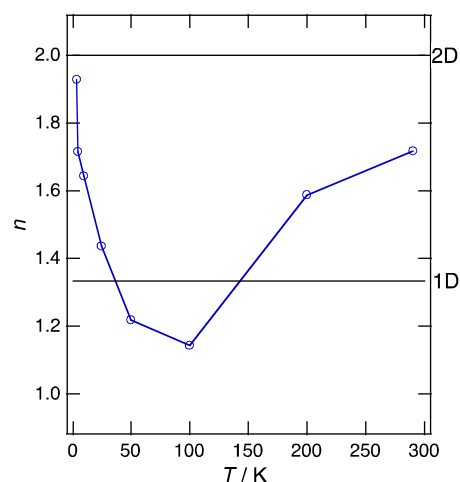


図 3. 低次元スピン拡散における n の温度依存