

(DODHT)₂X (X = AsF₆, PF₆, BF₄·H₂O) 塩の磁氣的性質(都立大院理¹・科技団 CREST²・姫路工大理³)○ 佐藤陽介¹・西川浩之^{1,2}・兒玉健¹・菊地耕一¹池本勲¹・宮坂等¹・山下正廣^{1,2}・山田順一³

【序】

我々は新しい有機超伝導体を開発するために、従来の有機ドナーと異なり、金属状態を弱めるような分子設計を行い、種々の分子の合成を行ってきた。DODHT [(1,4-dioxane-2,3-dilydithio)dihydratetrathiafulvalene] は π 電子系が TTF 誘導体に比べ縮小しているためオンサイトクーロン反発 (U) が大きくなっており、強い電子相関が期待される。事実 AsF₆, PF₆, BF₄·H₂O 塩が圧力下、約 3 K で超伝導体に転移することを見出し既に報告してきた[1],[2]。これらの塩の結晶構造はすべて図 1 に示すように、かさ高いジオキササン環を避けあうように積層構造をとっている。またドナー分子は β'' 型の分子配列をしている。重なり積分はカラム方向よりカラム横方向の方が大きく、横方向に擬一次元的である。常圧下での比抵抗の温度依存性は図 2 に示すようにすべて半導体的であり PF₆, BF₄·H₂O 塩ではそれぞれ 260 K, 280 K に明確な異常がみられる。これに対し AsF₆ 塩には明らかな異常は見られなかったが、熱電能測定の結果 200 K 付近で熱電能が発散し、その温度以下で絶縁化していることがわかっている。これらすべての塩の伝導挙動は図 2 に示すように単純な半導体的挙動ではない。今回圧力下で超伝導転移を示すこれらラジカル塩の常圧における電子状態を調べるため、常圧下における ESR および SQUID による磁気測定を行った。

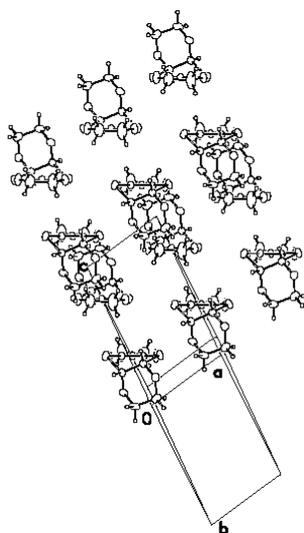
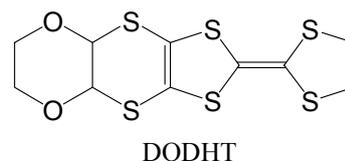
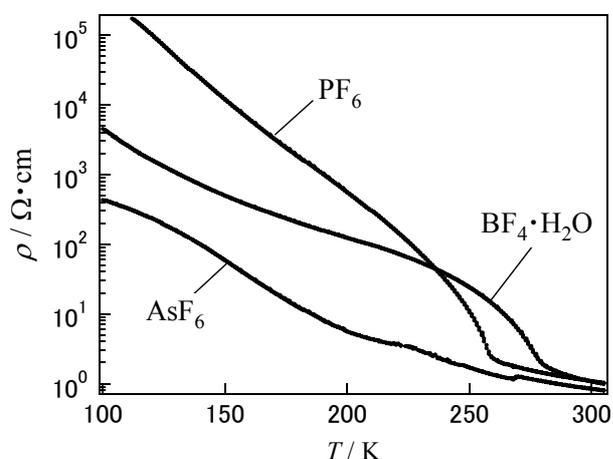
図 1. (DODHT)₂AsF₆ の結晶構造

図 2. ラジカル塩の比抵抗の温度依存性

【実験・結果】

X-band ESR 測定の結果を図 3 に示す。いずれも単結晶を用いて測定した。ESR 強度は 300 K で規格化してある。AsF₆、PF₆ 塩ともに g 値の温度依存性はほとんどみられなかった。AsF₆ 塩は、300 K での ESR シグナルの線幅 ΔH_{pp} は 22.7 G であり 230 K から急激に減少した。ESR 強度の温度依存性は 230 K においてピークがみられ、この温度以下では徐々に減少し、80 K 付近で急激に減少した。230 K での異常は熱電能の温度依存性における異常温度とほぼ対応している。また PF₆ 塩は、300 K での ESR シグナルの線幅 ΔH_{pp} は 21.5 G で温度の低下とともに単調に減少した。ESR 強度の温度依存性は 200 K 付近において丸いピークがみられ、この温度以下では徐々に減少した。ESR 強度、線幅ともに 70 K 付近にわずかながら異常がある。ESR 強度からみ積もられるスピン磁化率の温度依存性から、これらの塩は、低温で反強磁性的な相互作用があるものと考えられる。

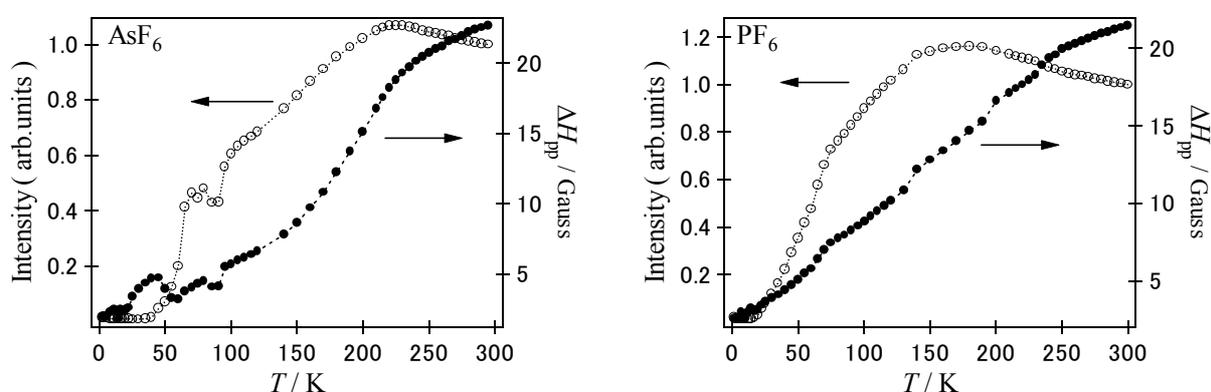


図 3. ESR の強度(○)・線幅(●)の温度依存性

磁化率の温度依存性を図 4 に示す。各サンプルにおける磁化率は室温から徐々に増加し、ブロードなピークを持った後減少していることから低次元的な反強磁性秩序が発達しているものと考えられる。さらに極低温では不純物によると考えられるキュリー成分が観測された。PF₆ 塩および BF₄·H₂O 塩の磁化率の温度依存性はそれぞれ 260 K, 270 K にわずかながら異常があり、比抵抗の温度依存性における異常温度と一致している。AsF₆ 塩は 230 K にピークを持ちこの温度は熱電能の温度依存性における異常温度とほぼ対応している。また 90 K にも異常がみられ何らかの転移があると考えられる。これらの塩は Alternating Heisenberg Chains Model で fitting することが出来た。ドナー分子は平均 +0.5 価であることからカラム内で電荷の不均化が起こり、重なり積分が交互するカラム横方向(a+b 方向)に一次元反強磁性鎖が形成されていると考えられる。

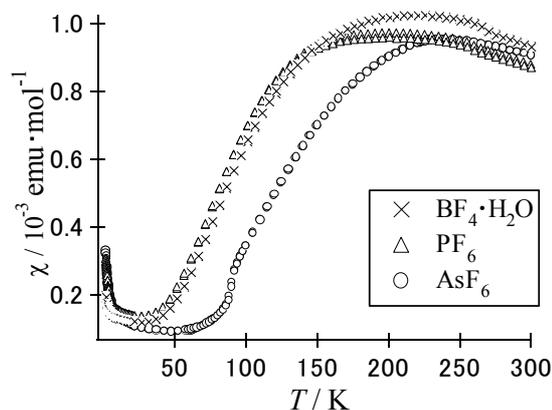


図 4. 磁化率の温度依存性

- [1] H. Nishikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 730 – 731.
 [2] H. Nishikawa *et al.*, *Chem. Commun.*, **2003**, 4, 494 – 495.