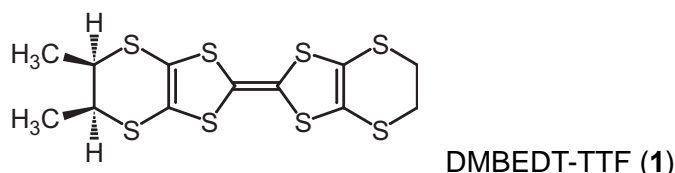


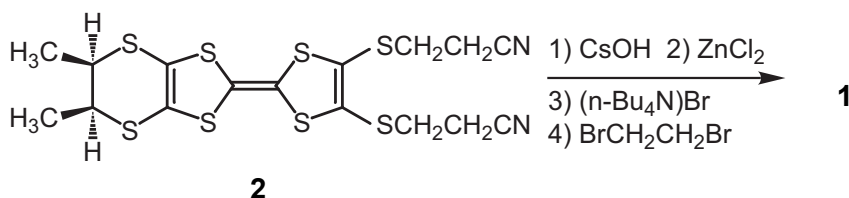
新規有機伝導体 β -((R,S)DMBEDT-TTF)₂PF₆ の構造と物性

(東大物性研¹・東邦大院理²・JST, CREST³・東工大院理工⁴) 前島倫子^{1,2},
千葉竜麻^{1,2}, 吉見一慶¹, 鈴木秀明^{1,3}, 木村伸也^{1,3}, 森 初果^{1,3}, 山浦淳一¹,
川本 正⁴, 森 健彦⁴, 森山広思², 西尾 豊², 梶田晃示²

【序】電荷移動錯体の中でも BEDT-TTF (ET) 塩は数多くの超伝導体が得られており、その転移温度 (T_c) は加圧と共に降下することがわかっている。そこで本研究では、ET 分子に立体障害を導入し、分子間の重なり (バンド幅) を減少させ、化学的負圧を印加することを目的とし、ドナー分子の設計及び合成を行っている[1]。今回、立体障害として ET 分子に 2 個のメチル基を導入した新規ドナー分子、(R,S)-DMBEDT-TTF の合成を行い、電荷移動錯体を作製したところ、新規有機超伝導体 β -((R,S)-DMBEDT-TTF)₂PF₆ が得られたので報告する。



【実験】ドナー分子はシアノエチル体 **2** を脱保護したのち、1,2-ジブromoエタンと反応させてエチレンジチオ基を導入することにより得られた。電荷移動錯体は定電流電解結晶成長法によって作製した。常圧および加圧下の電気抵抗率測定は交流四端子法により行った。



【結果および考察】ドナー分子 (**1**) の CV 測定を行ったところ $E_1 = +0.52$ V、 $E_2 = +0.81$ V、 $\Delta E = 0.30$ V となり、これらは ET 分子の値とほぼ同程度であった。このことから固体の電子状態としては立体障害の影響のみを考えればよいということがわかる。

黒色長板状晶の PF₆ 塩は、支持電解質に (n-Bu₄N)PF₆、溶媒にクロロベンゼンを用いて、0.25 μ A の定電流を 20 分で 1 週間程度流して得られた。

X 線構造解析により、PF₆ 塩は β -((R,S)-DMBEDT-TTF)₂PF₆ であることがわかった。構造解析から得られたデータをもとにドナー間相互作用を見積もったところ、 $r_1 = 8.2$, $r_2 = 22.6$, $p = -4.8$, $q_1 = 4.4$, $q_2 = 11.5 (\times 10^{-3})$ となり、ドナー分子が二量化していることが明らかとなった。また、バンド計算から β -ET₂I₃ に類似した 2 次元的なフェルミ面を有することがわかった (図 1)。

常圧下での電気抵抗率測定を行ったところ、室温伝導度は 15 S cm^{-1} で、弱い金属的挙動を示し 90 K で金属 - 絶縁体転移を起こした。低温 X 線測定により、90 K において b^* 方向および c^* 方向に二倍の超格子が観測され、構造転移を伴った絶縁化であることが示された。しかし磁化率は、90 K まで金属的挙動であるにもかかわらず $T = -110 \text{ K}$ の 2 次元ハイゼンベルグモデルで最適化され、90 K において変化がみられないことも考え合わせると、絶縁化の起源は単純にフェルミ準位にギャップが開いたためではないことがわかった。この転移は圧力を印加していくにつれ低温側へシフトし、4.0 kbar の圧力下では、4.3 K (onset) において抵抗率の急激な下降が観測された (図 2)。この転移は磁場を印加することによって抑えられることがわかり、超伝導転移であることが確認された。今後、絶縁相の起源と超伝導相との相関について検討を行っていく予定である。

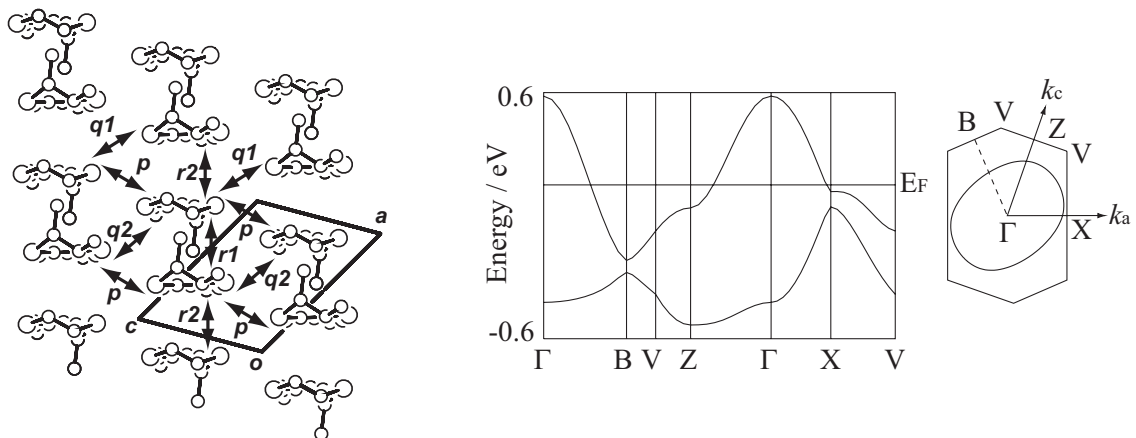


図 1. β -((*R,S*)-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の結晶構造およびバンド構造

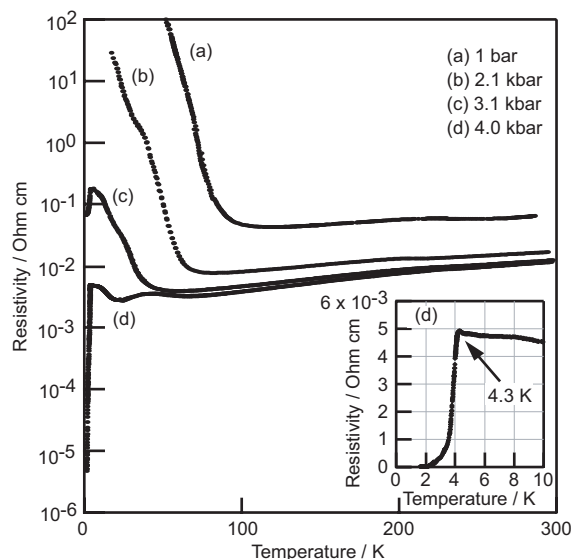


図 2. β -((*R,S*)-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の常圧および圧力下の電気抵抗率の温度依存性