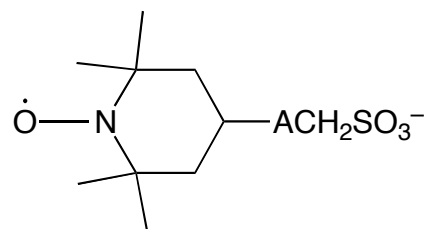


3P027 TEMPO 誘導体アニオンを構成成分とする純有機磁性伝導体の伝導度の圧力依存

(兵庫県立大院物質理) ○坪広樹, 山田順一, 中辻慎一

【はじめに】私達は今までに、有機伝導体のカウンターアニオンとして用いるため、TEMPO ラジカルにアニオンとなりうる置換基として $-\text{SO}_3^-$ を導入した様々なアニオンの開発を行ってきた。そのうちのいくつかでは、電解法により BEDT-TTF と組み合わせることによって、BEDT-TTF 錯体を得ることに成功している。

しかし、今まで得られた塩はすべて半導体であった。そこで今回私達は、これらのうち3種類の BEDT-TTF 錯体、 $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{(1)}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_5\text{(2)}\cdot 5.0\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_3\text{(3)}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ について電気伝導度の圧力依存の測定を行ったので報告する。また、 $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_5\text{(2)}\cdot 5.0\text{H}_2\text{O}$ については、最近溶媒に PhOCH_3 を用いることで良質な結晶が得られたため、構造解析をし直し、精密化が進んだので、結晶構造の詳細についても報告する。



- 1⁻: A = $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$
- 2⁻: A = $-\text{CONH}-$
- 3⁻: A = $-\text{NHCO}-$

【実験】伝導度測定は4端子法により、扶桑製作所の HECS 994C 電気伝導度計を用いて行った。圧力セルには、北野製作所製のクランプタイプ圧力セルを用い、セル中には4つのサンプルを導入した。

【結果】1. $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{(1)}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

この錯体の構造と物性については昨年の分子構造総合討論会および春の化学会年会で報告した。結晶構造を図1に示す。ドナーとアニオンの比は2:1であり、空間群は $P1$ であるため、単位格子に含まれる BEDT-TTF 4分子とアニオン2分子、および3つの水分子が結晶学的に独立である。ドナーは α -型配列をとっており、2次元伝導シート内にはたくさんの $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触が観測された。ドナーと TEMPO 間の接触はファンデルワールス接触程度(図1)で、また TEMPO 間には接触が無く、実際磁氣的相互作用は小さかった。一方、TEMPO の磁化率を差し引いた残りの磁化率は 100 K 付近に山を持ち、2次元ハイゼンベルグモデルでフィットしたところ、 $J = -8.3$ K であった。これよりこの塩は Mott 絶縁体であると考えられる。今回この錯体に 15 kbar までの圧力を印加して伝導度測定を行った。その結果を図2に示す。このサンプルの室温・常圧での抵抗値は $30 \Omega\cdot\text{cm}$ であり、また 250 K 付近に凸変曲点があり、その前後で活性化エネルギーが変化する (0.20 および 0.11 eV)。3 kbar の圧力を印加した結果、凸変曲点の位置が 40 K ほど低下した。また、常圧では見られなかった新たな凹変曲点が 250 K 付近に現れた。これら2つの変曲点が観測される温度は圧力の上昇とともに減少し、15 kbar

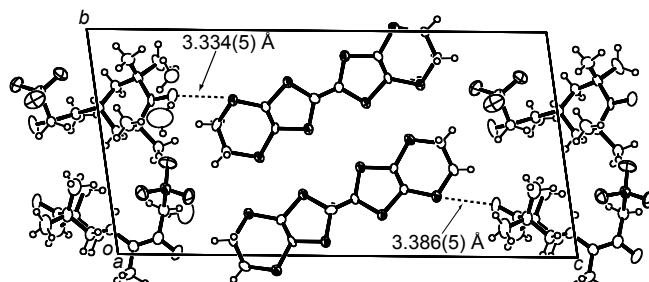


図1 $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{(1)}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

ではそれぞれ 120 K および 170 K まで低下した。これらの異常が何に起因するのかは今のところ分かっていない。15 kbar の圧力により室温での電気抵抗は約 30 分の 1 に低下したが、金属的挙動は観測されなかった。

2. α -(BEDT-TTF)₅(2)₂·5.0H₂O

この錯体の構造と物性については昨年の ICMM で報告した。結晶中には独立な 2 つの BEDT-TTF 5 量体があり、それぞれ対称中心に乗っている (図 3)。この 5 量体が α -型に配列し 2 次元伝導シートを形成している。アニオンの TEMPO 同士、およびドナー層と TEMPO との間には短い接触は無

い。磁化率測定の結果、BEDT-TTF 5 量体上にも 2 つのスピが存在し、Singlet-Triplet モデルでフィット出来るということが分かり、5 量体内で電荷分離を起こしていることが示唆された。しかしその時点での R 値は 12.7% であり、電荷分離の詳細については報告できなかった。今回、良質な結晶により再測定を行ったところ、8.7% まで精密化が進み、詳細な議論が可能となった。詳しくは当日報告するが、BEDT-TTF の中央の C=C 2 重結合の距離などから、5 量体内では上から 2 番目と 4 番目の分子にチャージ (スピン) の大部分が乗っていることが分かった (図 3)。つまり、2 番目と 4 番目の分子上にスピがあり、この 2 つのスピがまん中の中性分子を介して磁氣的相互作用をしていると考えられる。この錯体の圧力下の電気抵抗率の温度依存の結果を図 4 に示した。ここでは、6 kbar までと 9 kbar 以上の測定には別のサンプルを用いている。15 kbar の圧力で室温での抵抗は 3 桁程度小さくはなるものの、半導体のままであり、金属的挙動は示さなかった。

α -(BEDT-TTF)₃(3)₂·6H₂O についても、9 kbar までの測定は終わっていて、この時点ではまだ金属的挙動は示していない。結果については当日報告する。

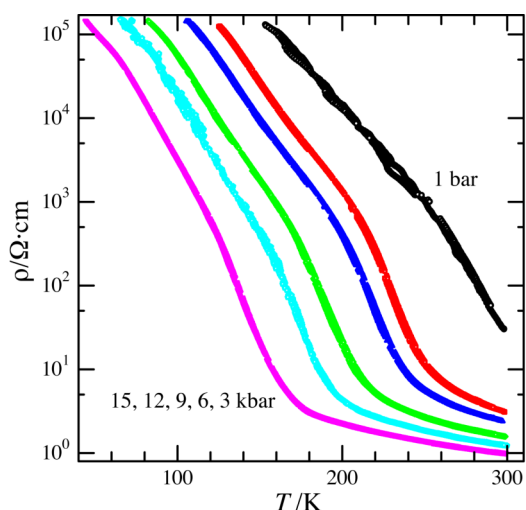


図 2 α -(BEDT-TTF)₂(1)·3H₂O の各圧力下での抵抗率の温度依存性

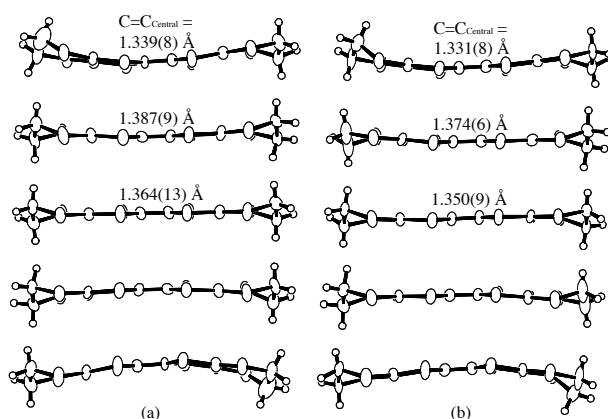


図 3 α -(BEDT-TTF)₅(2)₂·5.0H₂O における BEDT-TTF 5 量体(a, b)の構造

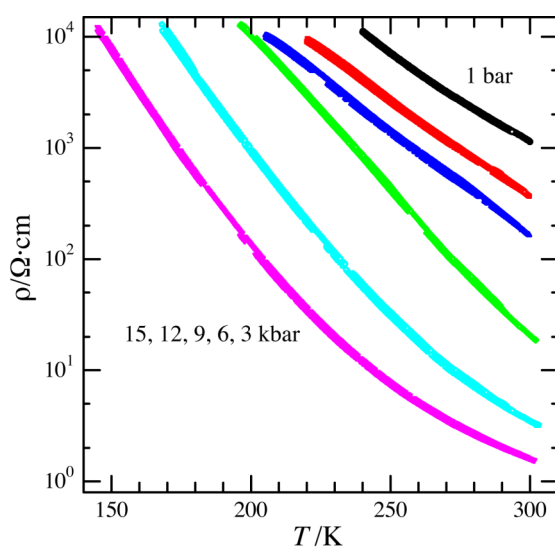


図 4 α -(BEDT-TTF)₅(2)₂·5.0H₂O の各圧力下での抵抗率の温度依存