

純有機磁性伝導体 κ - β'' -(BEDT-TTF)₂PO-CONHC₂H₄SO₃ の 特異な分極構造

有機伝導体には様々なタイプがありますが、ドナー (D)・アニオン (A) 型有機伝導体 がもっとも精力的に研究されています。ドナーとしてもっともよく用いられているのは BEDT-TTF (Fig. 1) で、中でも 2 : 1 の D₂A 塩が金属や超伝導など伝導性の高い塩をもっとも輩出しています。同じ BEDT-TTF の +0.5 価が積み重なっているのに、積み重なり方によって基底状態が半導体から金属、超伝導体まで変化します。

私達はこれまで十年来、アニオン側に注目し、機能性有機分子にスルホ基 (-SO₃⁻) を導入した機能性有機アニオンの開発を行ってきました。これらは比較的大きいため、開発当初はなかなか伝導性の良い塩は得られませんでした。数年前、極低温まで金属的な表題化合物を得ることができ、論文発表 (*Chem. Mater.* **23**, 762 (2011)) しました。最近になり、新たな解釈や実験結果が得られましたので、ここで報告します。

この塩の構造を Fig. 2 に示します。ドナーの 2 次元伝導層とアニオン層が交互に並んだ構造を取っていることは従来の有機伝導体と同じですが、決定的に異なるのはアニオン層の構造です。Fig. 2 下に模式的に示したように (ここで ↑ は PO ラジカル上のスピンを、⊖ は -SO₃⁻ 基上の負電荷を示しています)、アニオン層内では **A1** は同じ方向を向いて分極しています。BEDT-TTF (ET) 層に対称中心があり、その隣のアニオン層は逆方向を向いていて、結晶全体では分極は打ち消されています。結晶学的に独立な ET 層が 2 層あって、このうち κ -層はラジカルに囲まれていて -SO₃⁻ 基から遠く、一方、 β'' -層は -SO₃⁻ 基に囲まれていました。また、アニオン層の分極を電位に直す式があり、3.2 eV となります。この塩は低温まで安定な金属でありましたので、Oxford 大学の A. Coldea 博士により Shubnikov-de Haas (SdH) 振動実験が行われました (論文発表予定)。その結果 β'' -層に相当する振動が観測され、 β'' -層は +0.58 価、チャージバランスより κ -層は +0.42 価と決定できました。つまり、負電荷に囲まれている β'' -層の方が負電荷から遠い κ -層よりも正に大きな価数を有していることが解りました。アニオン層の分極電場により両層の価数が異なっていることになります。+0.08 価だけ自己ドーピングが起こったと言い換えることもできます。

さて、未解決の問題があります。この塩は 2 つの独立なドナー層、 β'' -層と κ -層を有し、 β'' -層に基づく SdH 振動がされたことから、 β'' -層は金属であることが解っております。一方、 κ -層については SdH 振動が観測されていません。この理由として次の 2 つが考えられます。(1) κ -層は金属なのですが、Disorder しているため、SdH 振動が乱され観測できなかった。(2) κ -層は金属で無いため、SdH 振動が観測されなかった。非化学量論的なドーピングが起きているので、今までの常識では金属となるはずですが、一方、結晶構造をよく見ると、 κ -層では 2 つのダイマーが結晶学的に独立ですが、これらの間に価数の大きな差があり、つまり普通は絶縁体になる電荷分離を起こしています。今後、低温での熱測定を行い、 ρ などのパラメータを決定することにより、両層とも金属なのかどうかを決定する予定であります。

(坪 広樹)

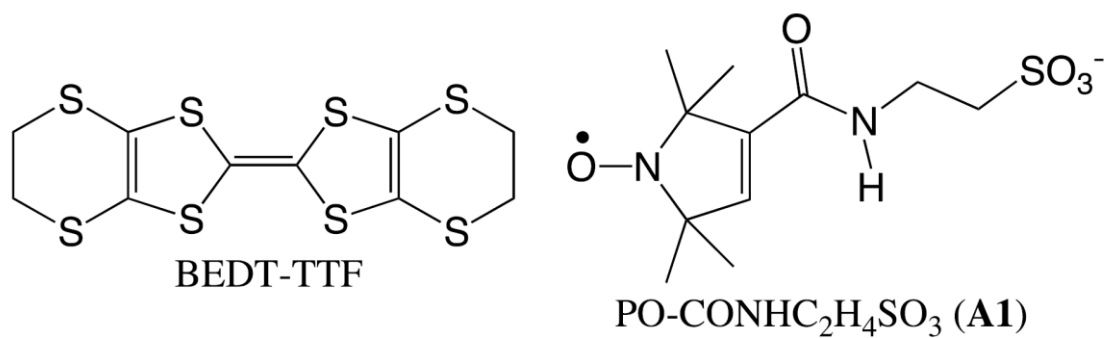


Fig. 1. Molecular structures.

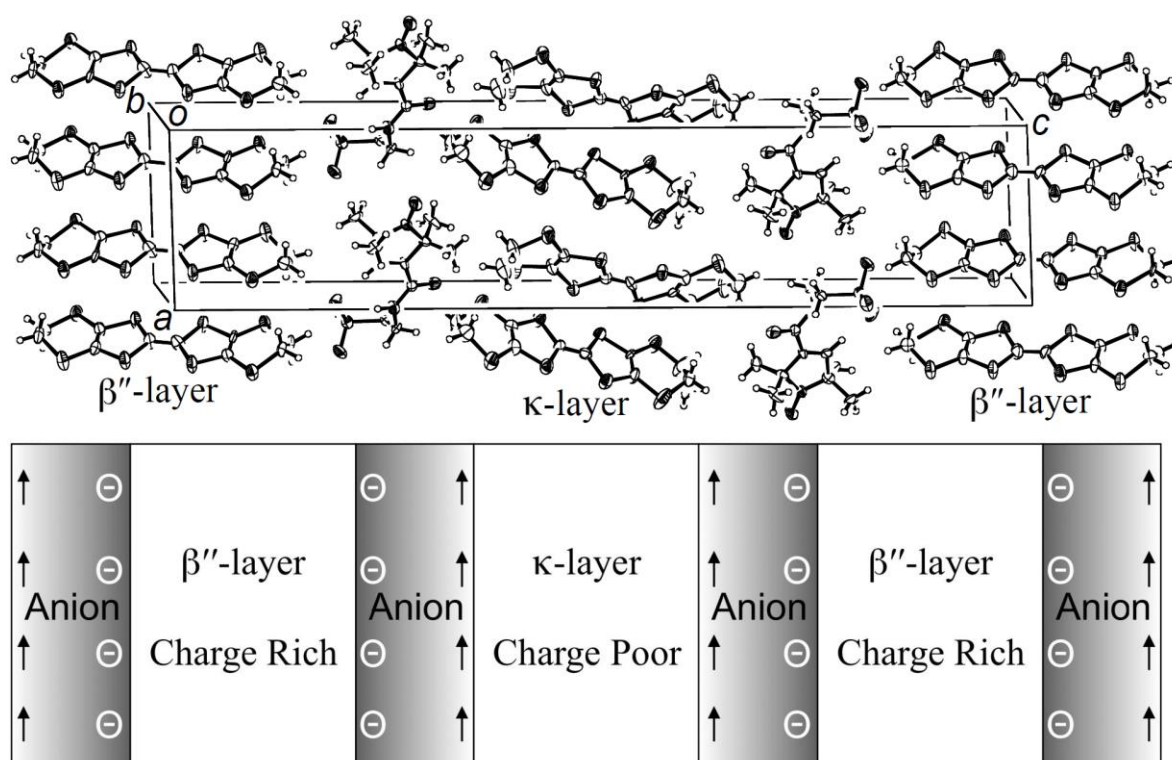


Fig. 2. Crystal structure (upper) and its schematic scheme (lower) of κ - β'' -(BEDT-TTF)₂PO-CONHC₂H₄SO₃.