

(BEDT-TTF)₂(PO-CONHCH(cyclopropyl)SO₃)·1.97H₂O における Singlet-Triplet 励起と伝導性

バンド絶縁体では、フェルミ粒子である電子がバンドの下から対を作って埋まっていきます。電子が埋まっている一番上の軌道と次の軌道との間にギャップがあり、その間にフェルミレベルが存在しています。このとき電子は熱や光によって束縛されていて、フェルミレベルを超えて一つ上のバンド(伝導バンド)に励起されない限り伝導できません。励起した電子は伝導バンドに入るため、遍歴性が強く、小さな磁化率を示します(パウリ常磁性)。

我々が今回合成した表題の有機伝導体の構造を Fig. 1 に示します。この伝導体の結晶構造においては、BEDT-TTF 分子が積み重なって層を作っていて、その中を電気が流れます。BEDT-TTF が積み重なっている方向について、BEDT-TTF を |, 分子間相互作用を強中弱として表すと、

弱 | 中 | 強 | 中 | 弱 | 中 | 強 | 中 | 弱

このように並んで、4 量体を組んでいます。結晶構造を示した Fig. 2 においては、上から 3 ~ 6 番目の BEDT-TTF 分子の並び(破線の四角形で囲まれている)がこの 4 量体にあたります。BEDT-TTF は 1 分子につき +0.5 価の電荷を持っていることから、4 量体としては電子を 2 つ持っていることになります。この物質のパウダーの磁化率を測定すると、Fig. 3 に示すように、Curie-Weiss (CW, $\theta = 0.034$ K) と Singlet-Triplet (ST, $J = -334$ K) を足し合わせたモデルに従う磁性を示していました。CW モデルに従うスピンはアニオン分子にラジカルが含まれていることに由来すると考えられますが、ST モデルに従うスピンについては、 J の絶対値が比較的大きいことにより、ドナー 4 量体の電子が基底状態の $\uparrow \downarrow$ (Singlet) から $\uparrow \uparrow$ (Triplet) に励起していることによるものと考えています。つまり、一つ上のバンドに上がった電子も孤立して磁性を示していることになります。ところが、伝導度測定を行うと、Fig. 4 に示すように室温から半導体となっています。伝導率は $1.39 \Omega \cdot \text{cm}$ ですが、134 K 付近に半導体-半導体の相転移が見られます。活性化エネルギーは 134 K より高温では 4.86×10^{-2} eV、低温側では 8.88×10^{-2} eV となっていました。磁化率のデータと重ねてみると、ST モデルにおける Triplet 励起がほぼなくなったところとこの相転移温度とが重なっています。我々は、4 量体内で励起し Triplet となった電子が伝導に関与したと考えて研究を進めています。また、今後は熱伝導度測定を行い、Singlet-Triplet 励起と伝導性との関係についてさらに調べる予定です。なお、アニオン部に有機ラジカルを有するため、磁性伝導体ではありますが、このラジカル上の磁性の伝導への関与は今のところ確認されていません。

(河野晶子, 坪 広樹)

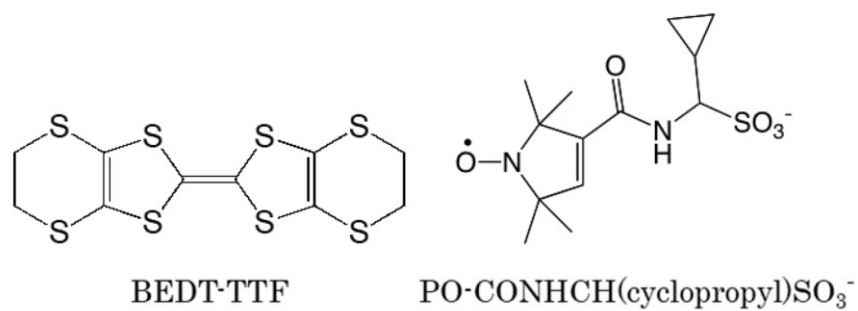


Fig. 1. Molecular structures.

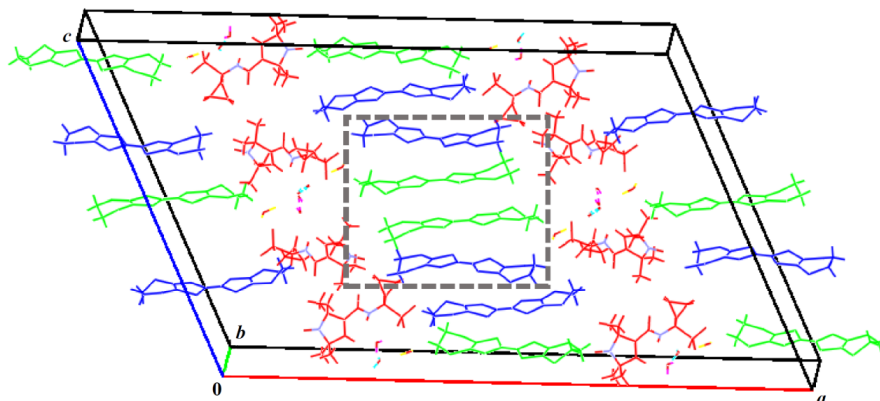


Fig. 2. Crystal structure of (BEDT-TTF)₂(PO-CONHCH(cyclopropyl)SO₃)·1.97H₂O.

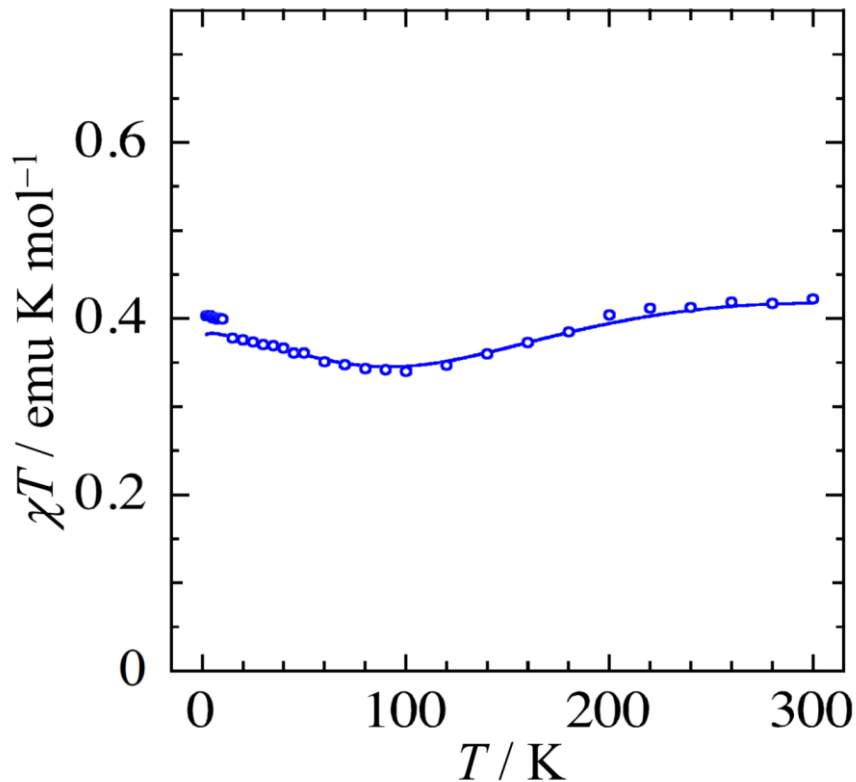


Fig. 3. Magnetic susceptibility of (BEDT-TTF)₂(PO-CONHCH(cyclopropyl)SO₃)·1.97H₂O. The solid line is calculated by combining the Singlet-Triplet model ($J = -334$ K) and Curie-Weiss model ($\theta = -0.034$ K).

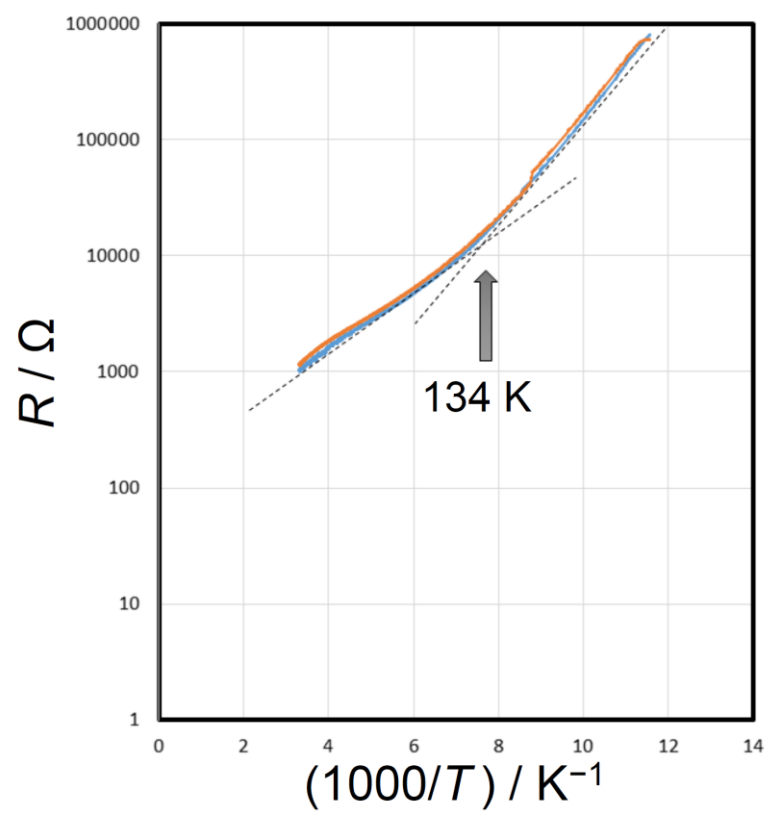


Fig. 4. Electric conductivity of $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{PO-CONHCH}(\text{cyclopropyl})\text{SO}_3) \cdot 1.97\text{H}_2\text{O}$.