

たった 1 つの -CH 基の向きが物性を変えた β'' -(BEDT-TTF)₂(S- and *rac*-PROXYL-CONHCH₂SO₃)の 構造と物性の比較

キラルな有機伝導体は世界中で今まで盛んに作られて来ました。最近、カーボンナノチューブや有機伝導体でキラル磁気異方性が観測され、さらに研究が活発になって来ています。さて、キラル伝導体では中心対称性が破れているため、伝導度の方向依存が観測される可能性があります。例えば、右に進む電流と左に進む電流に差がある可能性があります。また極性伝導体の場合もやはり中心対称性が破れているため、右に進む電流と左に進む電流が完全に打ち消し合えないため、無極性導体より良導体になる可能性があります。我々は今回、キラルで、わずか -CH 基 1 つ分だけ分極した有機伝導体を得ましたので、2008 年にすでに論文報告しているラセミ体と比較し報告します。

S-PROXYL-CONHCH₂SO₃⁻ (S-1) を合成し、tetraphenylphosphonium (PPh₄⁺) 塩として得ました。(PPh₄)S-1 の格子定数は(PPh₄)*rac*-1 のとほとんど同じで、空間群は前者は *P*1, 後者は *P*1̄ であるものの、ほぼ同形で、不斉中心の炭素原子以外には擬対称中心があります。この PPh₄ 塩と BEDT-TTF を用いて電解を室温で行い、黒色板状晶 (β'' -(BEDT-TTF)₂(S-PROXYL-CONHCH₂SO₃), S-2) を得ました。*rac*-2 と S-2 の結晶構造を Fig. 2 に示します。やはり、両者の格子定数はほとんど同じで、前者は *P*1̄, 後者は *P*1 ではあるものの、ほぼ同形で、不斉中心の炭素原子以外には擬対称中心があります。バンド計算を行ったところ、28–29 K でほぼ全く同じバンド分散と Fermi 面を有していました。よって、同じ物性を示すことが期待されます。続いて電気伝導度の温度依存性を Fig. 3 に示しました。両塩とも金属絶縁体転移を起こし、降温では 220 K 付近、昇温では 270 K (vertical arrows in an inset of Fig. 3) と、ヒステリシスを示したことから、1 次転移であることが示唆されました。ラセミ体の方が若干大きなヒステリシスループを有していましたが、転移温度、挙動ともほぼ同じでありました。また室温の非抵抗は、S-2 では 0.195 Ω cm と、*rac*-2 (0.126 Ω cm) よりもわずかに大きい程度で、ほぼ同じ抵抗率と言えます。ところが 30 K での抵抗率を比べてみると、S-2 では $2.42 \times 10^5 \Omega$ cm なのに対して、*rac*-2 では $4.55 \times 10^2 \Omega$ cm と、およそ 3 桁ほどキラル体の方が大きな抵抗率を有しています。40 K 付近の活性化エネルギーも、S-2 (14.3 meV) は *rac*-2 (5.8 meV) よりおよそ 2.5 倍大きな値を有していました。この違いはキラリティーの導入によって生じたことは間違いありません。しかし、キラリティー導入による対称性の破れでこの差が生じたとすれば、キラル体の方が伝導性は良好なはずです。そこで私達は次のような理由を考えています。アニオン 2 分子の双極子モーメントを計算することにより、-CH 基の分極を計算すると、0.6 eV になりました。これは水分子の 1/3 程度の値です。分極を電位に直す式があり計算すると、0.36 eV になります。そしてこの分極の向きは 2 次元伝導面の法線方向でありました。つまり、0.36 V だけドナー層に電位がかかっていることになります。この電位はラセミ体の活性化エネルギーよりも 2 桁大きな値です。紙面の都合上、詳細は省略しますが、BEDT-TTF 分子の価数と BEDT-TTF 層の構造的特徴より、BEDT-TTF 層にはアニオンの分極を打ち消すような分極があることが示唆されました (Fig. 4)。この 0.36 V の電位に相当する分極が、ドナー層の絶縁状態に影響を与え、ラセミ体の絶縁状態よりも強固な絶縁状態になったのではと私達は考えています。

(河野晶子, 坪 広樹)

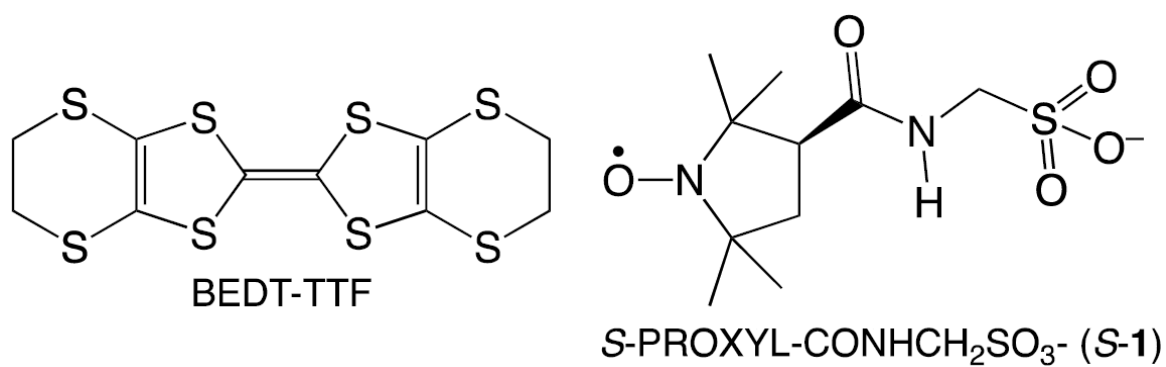


Fig. 1. Molecular structures.

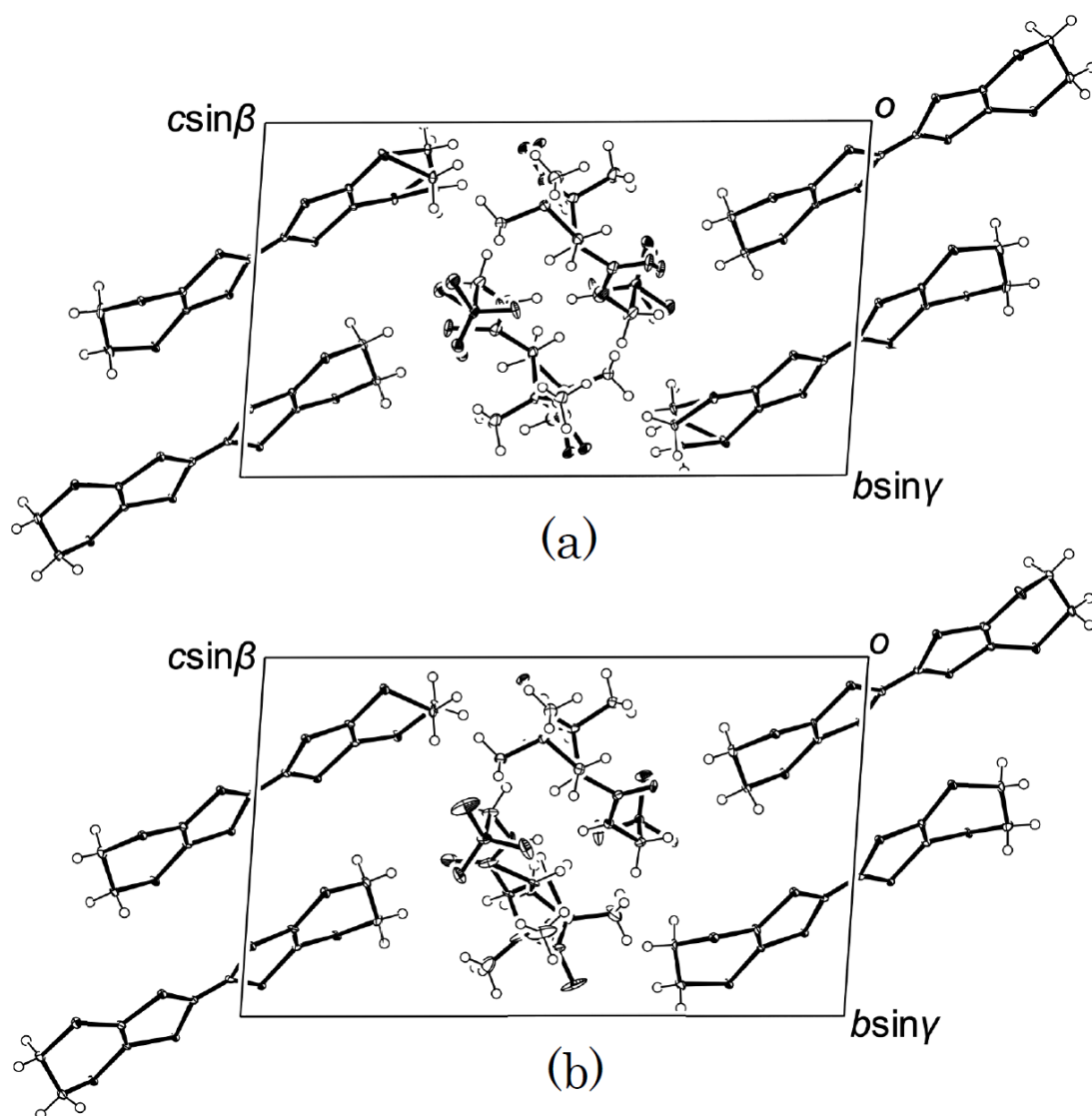


Fig. 2. Projections along the *a* axis of (a) *rac*-2 at 28 K and (b) *S*-2 at 29 K.

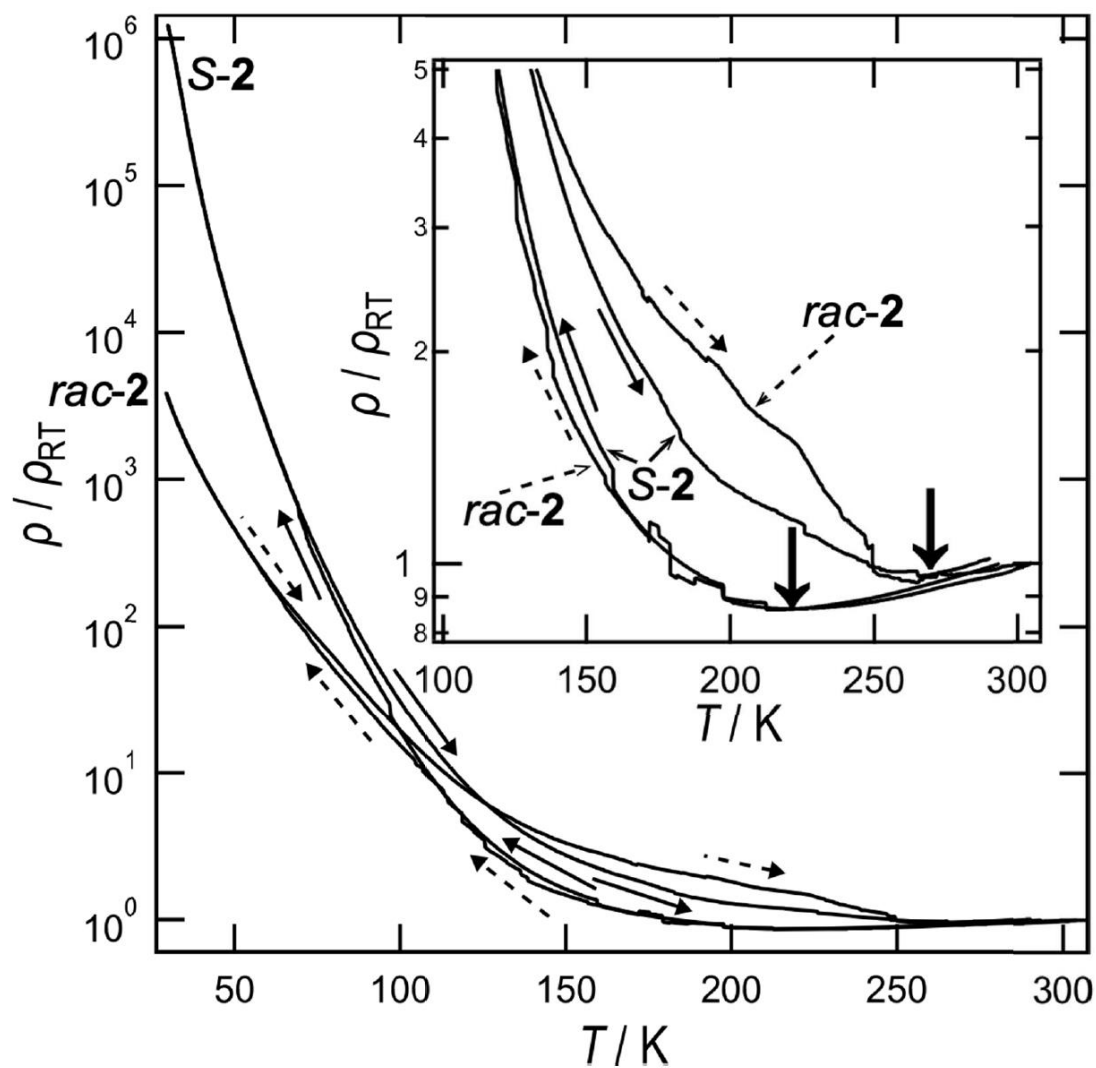


Fig. 3. Temperature-dependent electrical resistivities of *rac-2* (marked with dashed arrows) and *S-2* (solid arrows).

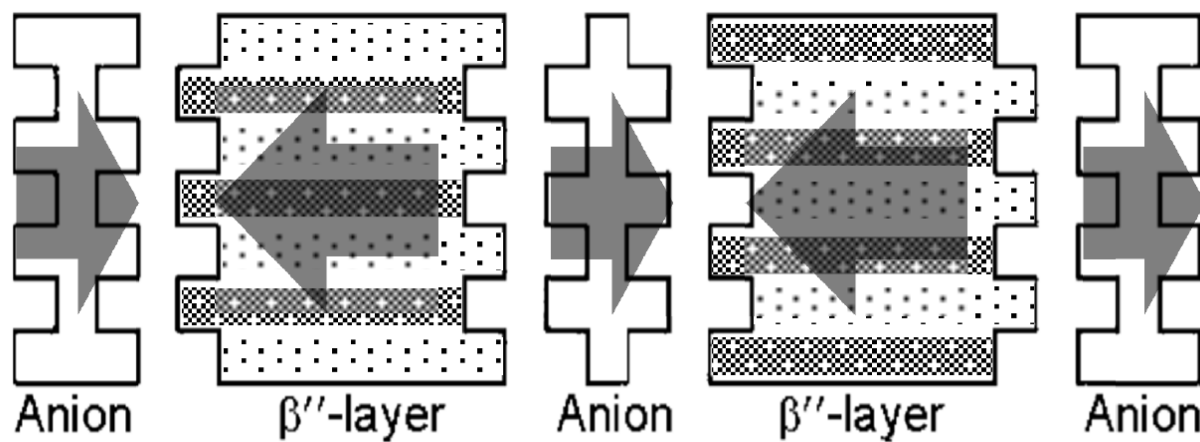


Fig. 4. Schematic diagram of the polarities in *S-2*. The dark and light bars indicate the charge rich and charge poor BEDT-TTF dimers, respectively.