

新規有機分子性金属 β'' - β'' -(BEDT-TTF) $_2$ BrC $_2$ H $_4$ SO $_3$ における 圧力誘起ドーブ-非ドーブ転移

私たちのグループはこれまで、安定有機ラジカルを構成成分とする磁性有機伝導体の開発を20年にわたり行ってきました。これらの有機伝導体では一般的に、伝導を担う酸化された2次元伝導ドナー (Fig. 1 の BEDT-TTF など) 層と電荷を補償する絶縁アニオン層が交互に並んでいます。当初の目的は、アニオン部分の磁性と伝導性との相互作用による新しい物性の開拓でした。しかし、今までに得られた塩ではこのいわゆる p - π 相互作用は有意には確認されていません。さて、このような有機ラジカルを含む比較的大きなアニオンがアニオン層中で同じ方向を向いた分極アニオン層を持つ塩がいくつか現れ、その双極子モーメントが電子構造にまで影響を与える系も出てきました。これらの分極イオン層を有する塩を我々は4つに分類しています (Fig. 2)。このような分極イオン層を有する塩は、もっと小さな有機アニオンから得られる可能性も考えられます。そこで我々は BEDT-TTF と BrC $_2$ H $_4$ SO $_3$ からなる塩を作成し、物性を明らかにしたので報告します。なお、この塩は Type IV の結晶であると熱学レポート No. 38 研究紹介 24 (p. 138–139) で報告しましたが、間違いでしたので、ここに訂正させていただきます。

得られた塩は β'' - β'' -(BEDT-TTF) $_2$ BrC $_2$ H $_4$ SO $_3$ (1) で、結晶構造を Fig. 3 に示します。また、アニオンの分極を矢印で図上に示しました。Type III の構造をとっていることがわかります。Fig. 3b には結晶学的に独立な2つのドナー層の構造を示しました。両者はほぼ同じで、バンド計算をしてもほぼ同じ構造であり、電子構造にも差がないようでした。さて、分極構造は Type III であると先ほど書きましたが、Fig. 3a をよく見ると、分極の矢印は若干 b 軸から傾いていて、その傾きは 5.5° でした。このアニオンの双極子モーメントを MOPAC2016 にて計算すると、9.9 debye でした。分極を電位に直す式があり、それを用いると、0.35 eV がドナー層にかかっていることと同等となりました。分極の方向を見ると、A 層は+側に囲まれ、B 層は-側に囲まれ、つまり、基本的には Type III 構造なのですが、Type I 構造の成分があることになります。この場合、層間電荷分離、自己ドーブが起こり、ドナーの価数は A 層が形式電荷の+0.5 価よりも小さく、B 層は大きくなるはずです。結合距離から経験的にドナーの価数を求める式を用いて価数の計算を行いました。その結果、A は+0.492 価、B は+0.508 価であり、+0.008 価の自己ドーブがあることになりますが、この経験式の誤差 (± 0.1) も考慮すると、ドーブは有意には起こっていないと言えます。さて、この塩の電気抵抗率の温度依存性を Fig. 4 に示しました (1 bar)。70 K 付近で金属-絶縁体 (MI) 転移を起こしますが、その後の抵抗率の上昇がかなり小さく、最低値 ($0.464 \Omega \cdot \text{cm}$ at 68 K) から 4.2 K ($5.64 \Omega \cdot \text{cm}$) までに 12 倍程度しか上昇していません。普通の MI 転移なら最低でも 3 桁以上の上昇が普通で、部分ドーブがあることで、完全な絶縁状態になれなくて、最低温でも小さな抵抗を示している可能性があります。伝導度の圧力依存測定 (Fig. 4) を行くと、1.0 kbar の圧力によって MI 転移温度が 10 K ほど上昇し、抵抗の立ち上がりがずっとシャープになり、4.2 K での抵抗は $4.82 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ と最低値 ($0.432 \Omega \cdot \text{cm}$ at 88 K) よりも 4 桁以上の上昇がありました。そこで我々は、圧力をサンプルに印加することによってアニオンの b 軸からの傾きがなくなって完全な Type III の構造になり、これによってドーブがなくなったため、常圧よりもずっと顕著な抵抗上昇が見られたのではと考えています。つまり、圧力誘起ドーブ-非ドーブ転移が観測されたことが考えられます。今後、他の実験で部分ドーブを確認するとともに、この相転移の潜熱を決めることで、層間で電子移動が起きて部分ドーブが起こ

ることによる安定化エネルギーを見積もりたいと考えています。

(小山悠太, 坪 広樹)

発表

H. Akutsu, Y. Koyama, S. S. Turner, and Y. Nakazawa, *Magnetochemistry* **7**, 91 (2021).

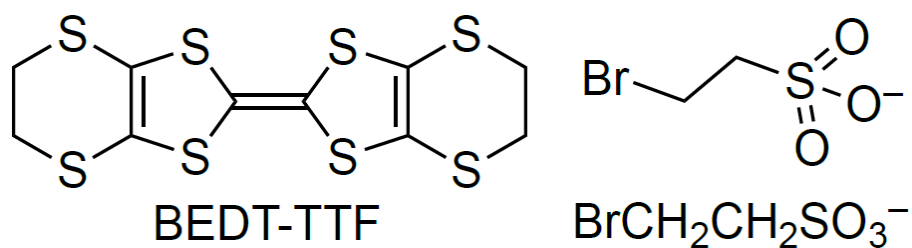


Fig. 1. Molecular Structures.

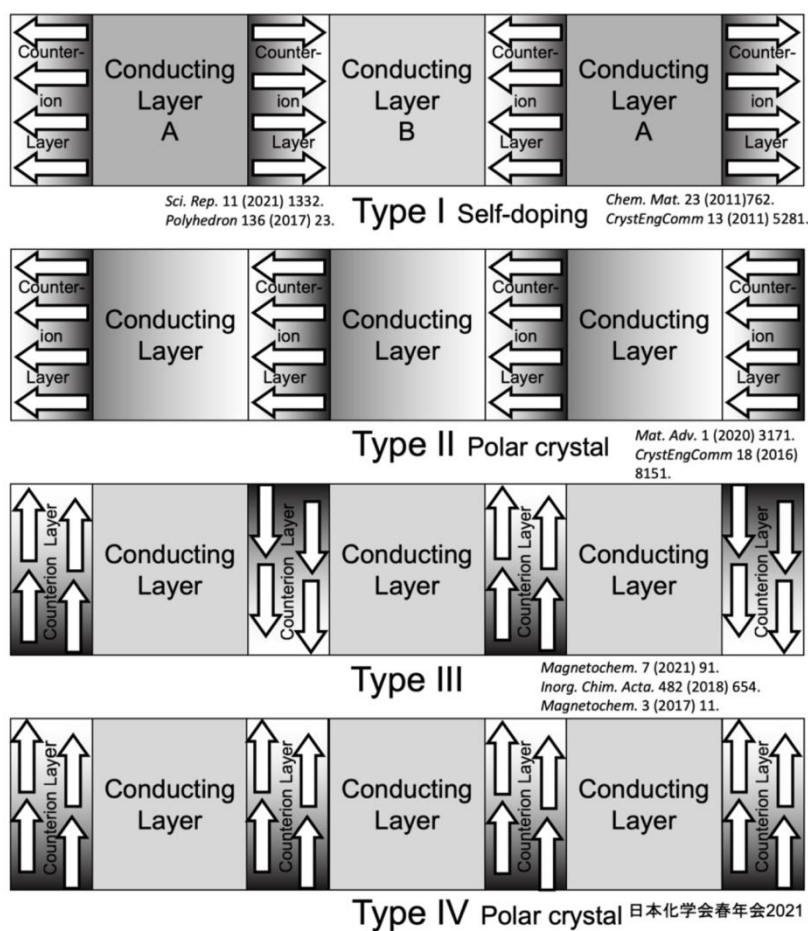


Fig. 2. Schematic diagrams of crystal structures of polar organic conductors.

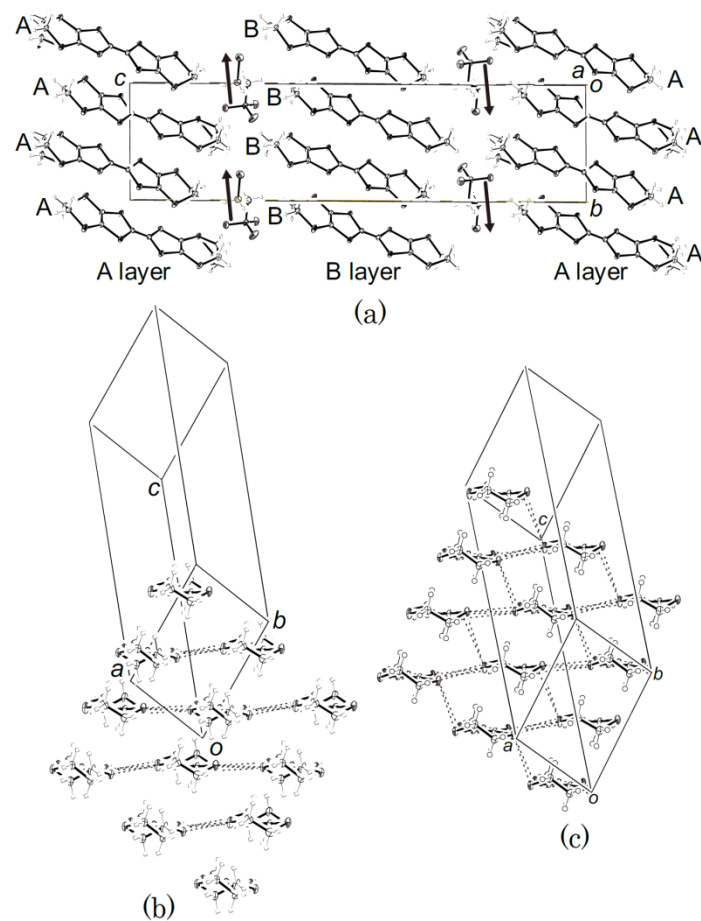


Fig. 3. (a) Crystal structure, where arrows indicate the dipole moments of the anions, and donor arrangements of (b) A and (c) B layers.

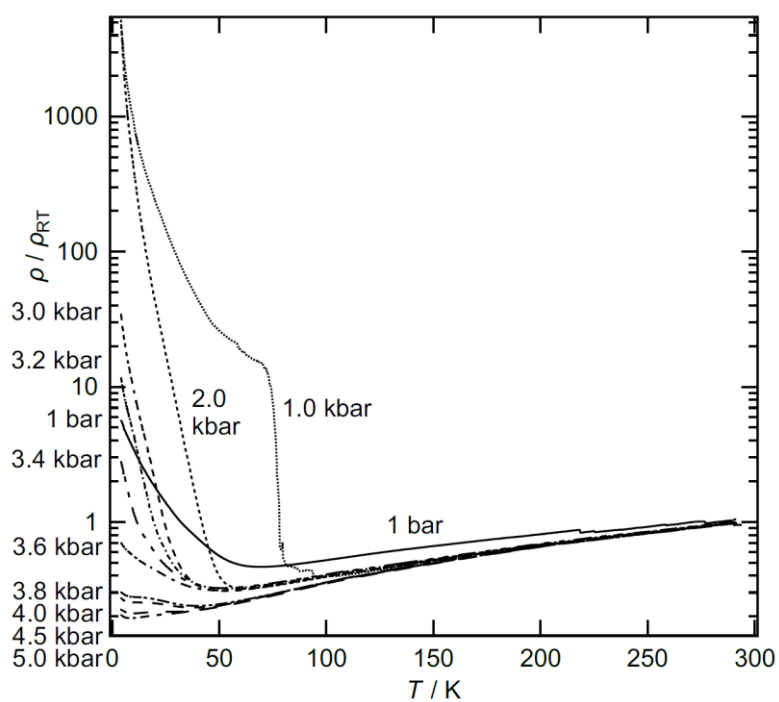


Fig. 4. Temperature-dependent electrical resistivity under static pressure of **1**.