

BEDO-TTF 錯体(塩)の構造と物性についての論文調査

担当: 京大理 矢持秀起

- § 調査範囲
- § 調査項目と表の説明
- § 導電性 BEDO-TTF 錯体の結晶構造
- § 付記しておくべき文献
- § BO 錯体を比較して得られる情報 - 電荷移動度と関連する量
- § BO 錯体の蒸着膜への応用
- § BO 錯体の RDP 膜への応用
- § 塩素塩の組成について
- § ReO_4 塩の相転移現象について
- § BEDO-TTF 錯体のバンド構造
- § 主表中での化合物略号説明

§ 調査範囲

BEDO-TTF(BO)の最初の合成は 1989 年に報告されている。この抄録を含む Chemical Abstract (110 巻)以降、1999 年末迄に収録された文献を調査した(131 巻 26 号迄)。BO は、Chemical Abstract の索引では、"1,3-Dithiolo[4,5-b][1,4]dioxin, 2-(5,6-dihydro-1,3-dithiolo[4,5-b][1,4]dioxin-2-ylidene)-5,6-dihydro-", "なる化合物名で呼ばれており、このもの、及び、これに"compound with"の形で併記された錯体に関する文献から情報を得た。また、Chemical Abstract に収録されていない文献で調査者の手元にあったものを若干加えた。

Chemical Abstract に収録されていながら、特許以外で原著を入手できなかった文献が三報あった。第一は、文献 64 で、この内容は本頁収録文献、69, 74, 92 がカバーしていると思われる。第二は、文献 125 で、これも本頁収録文献、99, 109, 124 が同内容を含んでいると思われる。第三は、文献 127 で、この内容は文献 126 と重複すると思われる。

§ 調査項目と主表の説明

各 BO 錯体に関して、対成分、組成比、室温伝導度等を(主表)にまとめた通りの情報を各論文から抜き出した。対成分、組成比については、調査者自身の報告論文も含め不明なまま報告されている例がある。この様な場合、<>でくくって、錯体作成時に使用された支持電解質を列挙するか、最も妥当と考えられる対成分の組成を表示した。また、閉殻陰イオンとの錯体(陽イオンラジカル塩)を先に、有機アクセプターとの錯体を後に並べて掲載してある。更に、陽イオンラジカル塩は、陰イオンの形状で分類し、直線状、水銀系、四面体、八面体、平面型、単原子、金属-配位子系、有機陰イオンの順に、有機アクセプターは強さの順に配列した。

伝導度、最大伝導度を示す温度($T_{\sigma_{\max}}$)等について、本文中に数値表記が無く、図から読みとった場合は、[]でくくって表示した。結晶構造については、導電性錯体の場合、4 タイプに分類される。各タイプの特徴は後述の通りであり、表には、この分類を記した。原子座標等詳細な資料が無く、論文中の図から判読した場合は、[]でくくって表示した。

同一錯体に関して、異なる物性値が報告されている場合、表中ではデータが記述れた行に揃えた位置に引用文献番号を記した。

BO錯体のLangmuir-Blodgett(LB)膜への応用に関する文献については、詳細をLB膜の頁に委ね、本頁では、伝導度の記述のみを収録した。Chemical Abstractに収録されていながら、本頁で取り上げなかった文献としては、BO- C_{10} TCNQ LB膜のHall係数の温度変化³⁸、ESRの温度変化^{39, 102}、ESRとIRの角度依存性に基づく膜内での分子配向の推定⁴⁹、単分子膜状態での導電性等の経時変化¹⁰³、 CF_3 TCNQ錯体のLB膜も含めた基底状態と励起状態での双極子モーメントの差の測定^{105, 127}、がある。また、このLB膜のデータは、機能性LB膜のESRによる評価法についての総説⁵⁴にも引用されている。

また、電荷移動錯体作成の常識からは考えられない作成法によって、測定最低温度である 14 Kまで金属的挙動を保つLB膜も得られている。この場合、BOと長鎖カルボン酸

の混合物を水面に展開・基板に累積するのみで、カルボン酸の一部が電離しBO錯体の対イオンとして働くと言われている。^{79, 104, 101, 113, 110, 115, 117}なお、原報までは入手しなかったが、この膜に関しては、特許が取られている。¹⁰⁷

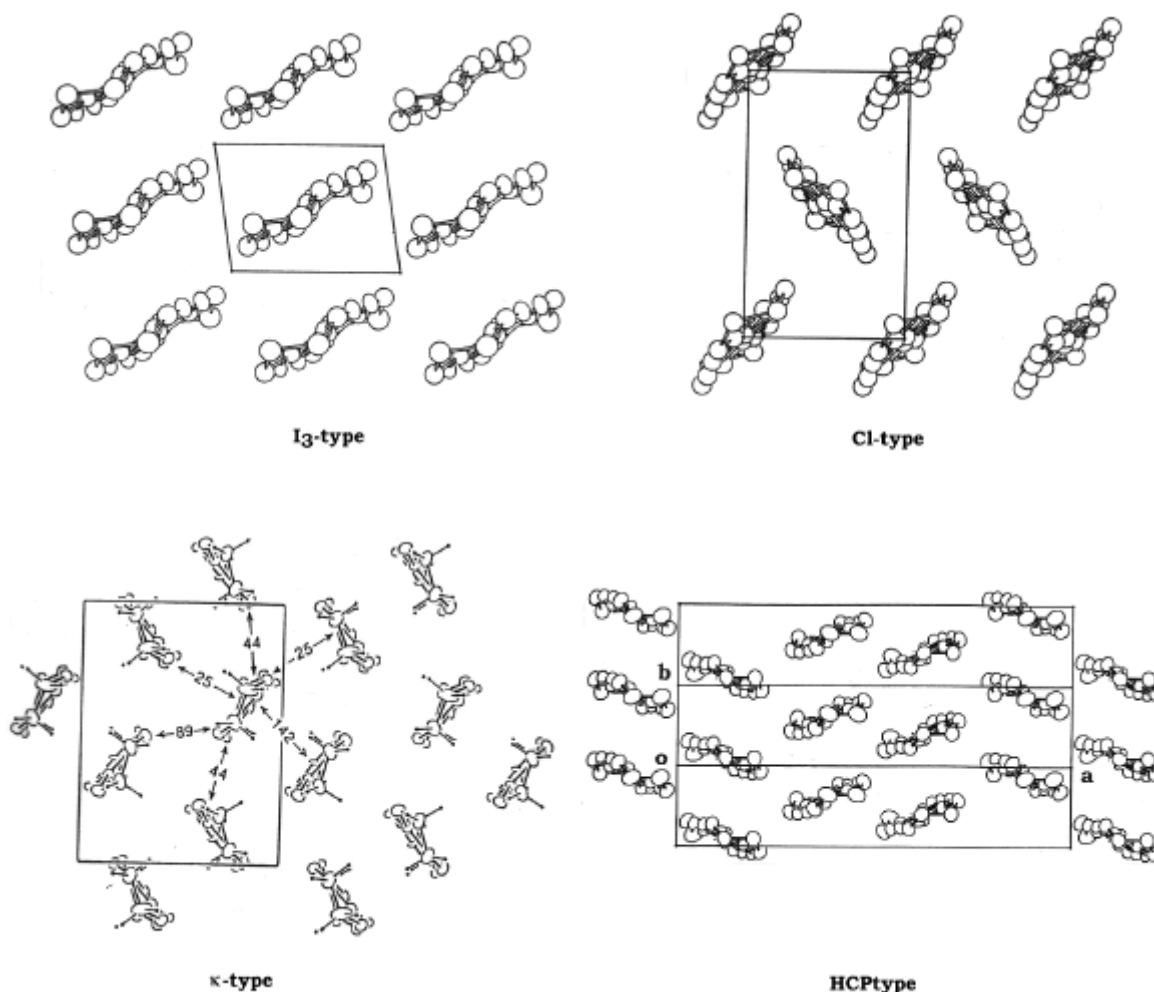
他の導電性薄膜への応用として、蒸着膜、及び、RDP膜への導入が成されている。これらに関しては、別節を設け概略を記した。また、詳細は調査していないが、RDP膜の開拓者自身ではないが、これを応用したと思われるelectroluminescentデバイスが特許として出されている。¹¹²

塩素塩、及び、 ReO_4 塩については、それぞれ、単結晶試料の組成と転移現象について議論がある。(主表)には実験事実のみを記入し、別節を設けて議論をまとめた。

§ 導電性 BEDO-TTF 錯体の結晶構造

導電性 BO 錯体は総て層状構造を持ち、伝導層(ドナー層)中での BO の充填様式は、 I_3^- 、Cl⁻、HCP⁻、 κ -の 4 タイプに分類される。

何れの場合も、BO 分子は伝導層内で(擬似的に)face-to-face スタックのカラムを形成している。 I_3^- -型の場合、総ての BO 分子の分子面は結晶学的に、或いは、近似的に平行であり、BEDT-TTF 系錯体の β^- -充填様式に対応する¹⁰⁸。Cl⁻-型においては、隣接カラムごとに BO 分子面の方向が反転している(但し、Cl 塩として、 I_3^- -型充填様式を持つものも報告されているので、¹¹⁶この呼び名は注意して用いられるべきである)。HCP-型では、2 カラム毎に分子面方向が反転している。これは、BEDT-TTF 系錯体の α^- -型に対応している¹⁰⁸。 κ -型は、BEDT-TTF 塩の κ -型と同様、ドナー分子の face-to-face 型二量体が互いにほぼ直交する形で、二次元面を覆っている。



(導電性 BEDO-TTF に見られる四種のドナー充填様式)

§ 付記しておくべき文献

錯体に関する資料ではないが、BOを理解する上で参考となろう文献は、下記の通りである。

BOの合成方法は、文献番号、1, 15に記載されている。ドナーとしての強さは、文献1, 2, 4, 58に議論されている。CV法による酸化還元電位としては、下表の値が報告されている。

(CV法による酸化還元電位)⁵⁸ V vs. SCE

	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$
TTF	0.37	0.25
BEDO-TTF	0.43	0.26
BEDT-TTF	0.53	0.38

測定条件: 0.1 M Bu₄N·BF₄ in CH₃CN

ab initio 計算により求めた CH...donor, CH...Anion 接触による安定化エネルギーは、文献10, 14に記載されている。MNDO 計算により最適化したBOのコンフィギュレーションが、23に記載されている。文献45にはBO⁺のEMV結合定数の計算値が記載されている。文献86ではab initio 計算による中性、及び、+1価状態での最適化された分子コンフィギュレーションが報告されている。

中性分子の結晶での可視・紫外スペクトル、分極率テンソル、透過光吸収テンソルが、BEDT-TTFのデータと共に、文献29に、振動スペクトルの帰属が文献31に記載されている(下に転載)。文献34には、BOのC-H伸縮振動、及び、骨格振動領域のIRスペクトルについて、電荷移動との相関が論じられている。ただし、骨格振動の吸収位置から電荷移動度を見積もる事に関しては、文献58において誤差が大きすぎるとの指摘が為されている(分子骨格内側の振動モードであるb_{1u}v₃₁をより多数の錯体について比較している)。

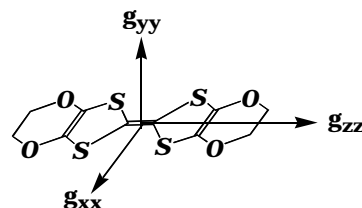
(中性BEDO-TTF分子の振動スペクトル) 文献31より転載

The fundamental frequencies of BEDO (cm ⁻¹)									
Sym	i	ν	ν	Potential energy distribution (%)	Sym	i	ν	ν	Potential energy distribution (%)
		obs	calc				obs	calc	
Ag	1	2937	2954	K ₂₂ (99)	B _{2g}	37	2954		K ₂₂ (100)
B _{1u}	26	2934	2954		B _{3u}	66	2944	2954	
Ag	2	1656	1654	K ₁₀ (68)	B _{2g}	38	1175		K _{16, 22} (47),
B _{1u}	27	1647	1647	K ₁₀ (73)	B _{3u}	67	1175		K _{20, 22} (40)
Ag	3	1527	1527	K ₁ (74)	B _{2g}	39	683		K _{16, 22} (49),
Ag	4	1445	1454	K ₂₀ (23), K _{20, 22} (27)	B _{3u}	68	683		K _{20, 22} (51)
B _{1u}	28	1444	1454		K _{22, 23} (40)				
Ag	5	1262	1279	K ₂₀ (18), K _{16, 22} (36)	B _{3g}	55	2937	2954	K ₂₂ (99)
B _{1u}	29	1270	1279		K _{22, 23} (26)	B _{2u}	44	2934	
Ag	6	1196	1203	K ₁₂ (17), K ₁₆ (35)	B _{3g}	56	1398		K _{20, 22} (23),
B _{1u}	30	1199	1203		K ₁₂ (17), K ₁₆ (35)	B _{2u}	45	1374	1398
Ag	7	1010	1014	K ₆ (36), K ₁₂ (37)	B _{3g}	57	1246		K _{16, 22} (44),
B _{1u}	31	1015	1014		K ₆ (36), K ₁₂ (37)	B _{2u}	46	1240	1246
Ag	8	865	860	K ₁₆ (48), K ₂₀ (15)	B _{3g}	58	1164		K ₁₂ (29), K ₁₆ (40)
B _{1u}	32	864	861		K ₁₆ (48), K ₂₀ (15)	B _{2u}	47	1159	
Ag	9		423	K ₂ (67)	B _{3g}	59	1080		K ₆ (30)00, K _{16, 20} (2)
B _{1u}	33	769	776	K ₂ (52), K _{2, 3} (25)	B _{2u}	48	1082	1080	
Ag	10		590	K ₁₂ (29), K _{12, 16} (25)	B _{3g}	60	1096		K ₂ (56), K _{1, 2} (39)
B _{1u}	34	588	589		K ₁₂ (29), K _{12, 16} (25)	B _{2u}	49	941	933
Ag	11	476	474	K ₆ (19), K _{12, 16} (25)	B _{3g}	61	945		K ₁₂ (45), K ₁₆ (16)
B _{1u}	34	463	466	K ₂ (34), K _{12, 16} (19)	B _{2u}	50	962	966	K ₂ (49), K ₁₂ (15)
Ag	12	188	173	K _{2, 3} (23), K _{2, 6} (26)	B _{3g}	62	811		K ₆ (33), K ₁₆ (26),
B _{1u}	36		373		K ₂ (18), K ₆ (19)	B _{2u}	51	825?	810
B _{1g}	20	2997	2993	K ₂₂ (99)	B _{3g}	63	437		K ₁₂ (26), K _{6, 10} (27)
Au	13	2995	2993		K ₂₂ (99)	B _{2u}	52	56	
B _{1g}	21		1169	K ₂₂ (15), K _{16, 22} (30)	B _{3g}	64	381		K _{1, 2} (36), K _{6, 12} (21)
Au	14	1170	1169		K _{20, 22} (56)	B _{2u}	53	440	
B _{1g}	22		870	K _{16, 22} (70)	B _{3g}	65	208		K _{1, 2} (19), K _{6, 12} (31)
Au	15		870		K _{20, 22} (30)	B _{2u}	54	296	

BOの陽イオンラジカル状態でのESRから求めたg-テンソルの主値が、文献94, 73に記載されている。

(BEDO-TTF⁺のg-テンソルの主値)

complex	ref.	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
(BO) ₅ (HCTMM) (Ph-CN) ₂	73	2.0051	2.0005	2.0132
(BO) ₄ (GUA)(H ₂ O)	94	2.004(1)	2.000(1)	2.014(1)



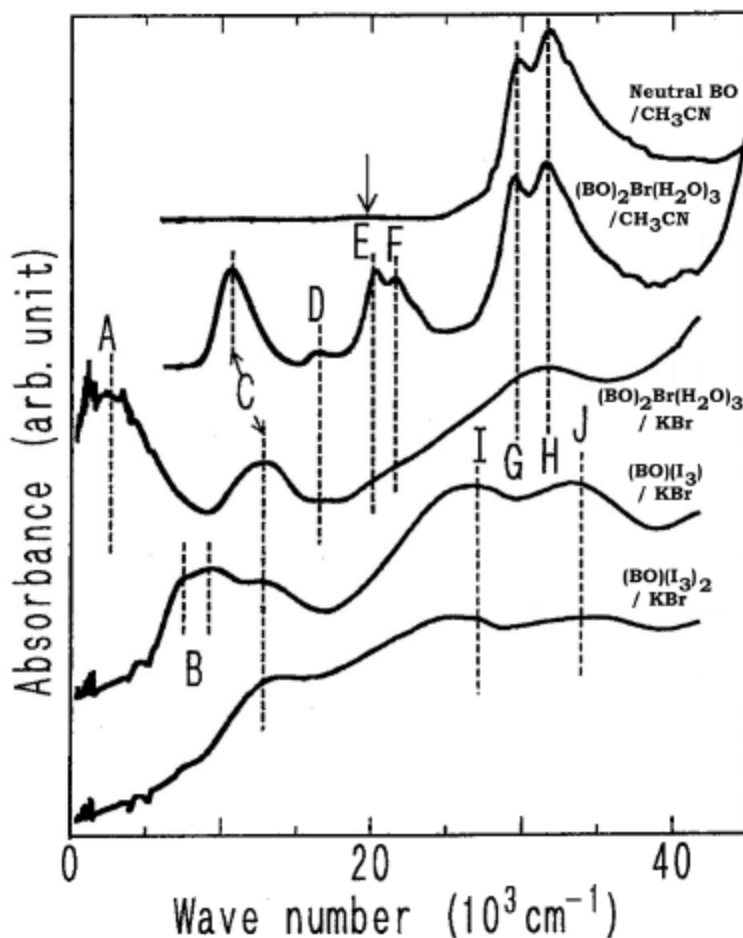
(BO)₂ReO₄·H₂Oについての光学スペクトルとして、400-40 000 cm⁻¹の粉末吸収スペクトルと650-5250 cm⁻¹の単結晶反射スペクトルが文献40(本文中ではab-面が伝導面, a-軸がスタッキング方向: 後述'cell-2')、及び、500-8300 cm⁻¹の単結晶偏光反射スペクトルが文献43, 52(これらではac-面が伝導面, c-軸がスタッキング方向: 後述'cell-1')に記載されている。更に、文献82において、500-8500 cm⁻¹の単結晶反射スペクトルの温度変化(20-300 K)が報告されている(ac-面が伝導面, c-軸がスタッキング方向)。

文献85には、(BO)₂ReO₄·H₂Oと(BO)₂Cl(H₂O)₃の650-6500 cm⁻¹の単結晶赤外反射スペクトルが報告されており、前者の転移現象と、後者について光学的に求めたトランスファー積分が議論されている。

また、本調査の本来の目的ではないが、BO関連の低対称性TTF分子について、いくつかの文献(主に合成方法が記述されている)もリストに加えた(文献 17, 19, 23, 35, 36, 70, 80)。低対称ドナーの錯体を系統的に扱った論文としては、EOETについて、文献 123が出版されている。また、BOの延長型ドナーとしてBEDO-DBTTFとその錯体⁸⁹、BOの硫黄原子をセレンで置き換えたBEDO-TSeFとその錯体(κ-GaCl₄; 低温まで金属)¹⁰⁰も報告されている。

§ BO 錯体を比較して得られる情報 - 電荷移動度と関連する量

固体状態での電子吸収スペクトルの帰属が文献 58, 87 に、電荷移動度と分子内結合長、及び、環 C=C 結合の IR 吸収波数の相関が文献 59 に与えられている。



(BO とその陽イオンラジカル状態での光吸収スペクトル) 文献 73 より転載 帰属は下記の通り

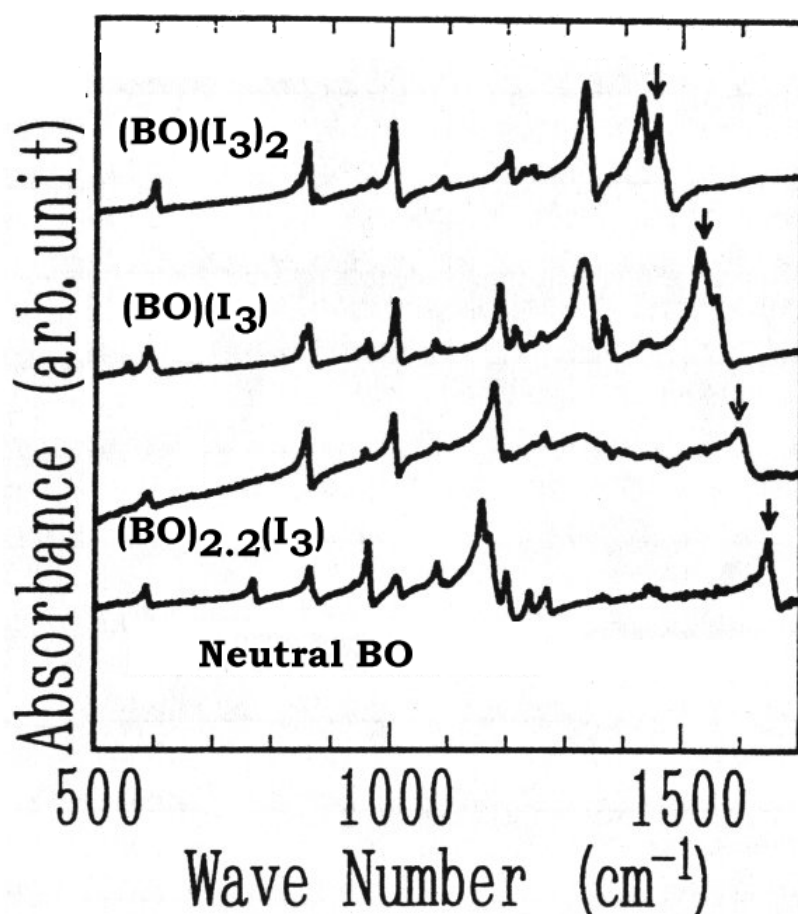
A: $1.9 - 3.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
BO⁰+BO⁺ BO⁺⁺+BO⁰

B: $7 - 9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
BO⁺⁺+BO⁺ BO²⁺⁺+BO⁰

C: $12 - 14 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
BO⁺分子内遷移
2ndHOMO HOMO

D: $16 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$,
E: $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$,
F: $22 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
BO⁺分子内遷移

G: $29,9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (溶液)
H: $31 - 31.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
BO⁰分子内遷移



(BO とその陽イオンラジカル塩の振動スペクトル KBr 法) 文献 59 より転載

C=C 二重結合吸収帯(矢印)
 BO^{2+} : 1456 cm^{-1}
 BO^+ : 1527 cm^{-1}
 $\text{BO}^{0.45+}$: 1596 cm^{-1}
 BO^0 : 1646 cm^{-1}

(BEDO-TTF の電荷移動度と分子内結合長) 文献 59 より転載

Mean dimensions of
BEDO-TTF (Å).

	BO	$\text{BO}_{2.4}\text{I}_3$	$(\text{BO})(\text{I}_3)$	$(\text{BO})(\text{I}_3)_2$
Oxidation State	0	+0.42	+1	+2
a	1.357	1.347	1.398	1.427
b	1.762	1.741	1.723	1.702
c	1.754	1.733	1.727	1.702
d	1.333	1.312	1.350	1.420
e	1.368	1.365	1.352	1.309

最近、Raman 分光法によって、BO 上の電荷移動度が相当な正確さを持って決定できることが分かってきた。¹²⁹ この場合、 ν_2 , ν_3 と呼ばれる BO の五員環外側 C=C、及び、中央 C=C 結合が、それぞれ主に関与した骨格振動の波数を用いて、電荷移動度(ρ)を算出する。

$$\rho = (1660.8 - \nu_2(\text{cm}^{-1})) / 74.1 \quad (\text{算出された}\rho\text{の精度は}\pm 0.1)$$

$$\rho = (1524.9 - \nu_3(\text{cm}^{-1})) / 109.0 \quad (\text{算出された}\rho\text{の精度は}\pm 0.05)$$

一般に、 ν_3 の方が散乱強度が大きく、かつ、算出した電荷移動度の精度も良い。しかし、特に有機アクセプター分子との錯体においては、常に両方の散乱ピークを見ることによって、散乱ピークの帰属を確認しつつ、電荷移動度の見積を行うべきであると言われている。

§ BO 錯体の蒸着膜への応用

文献 54, 57 の抄録

(BO)_{2.4}(I₃)錯体を 10⁻⁸ mbar の真空下、source 温度 130-150°C、基板温度 200-300 K で蒸着した。石英硝子基板の場合、錯体は少なくとも三方向に配向し、 $\sigma_{rt} < 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ (Ea = 50 meV)であった。シリコンウェファー、(100)面への蒸着では錯体が一方向に配向していた。NaCl 基板への蒸着では錯体が一方向に配向し、BO 分子長軸が基板面に平行な配置を取っていた。この時、 $\sigma_{rt} < 1 \text{ Scm}^{-1}$ (Ea = 20 meV)であった。

更に、NaCl 基板を用いた蒸着時、途中で基板温度を変化させる事により(最初数 100 Å までは 200 K、その後、室温に上げて数 100 Å を蒸着する)、基板から有機膜を剥がし取れる程平坦で強靱な薄膜を作成できた。

§ BO 錯体の RDP 膜への応用

文献 66 の抄録

1-3 wt%の BO を含む高分子薄膜を、I₂または Br₂ を含む溶媒蒸気に曝すことによって表面に伝導性を持つポリマーフィルムを作成した。poly(carbonate)膜に I₂ ドープした場合、室温比抵抗 $1 \times 10^3 \Omega/\delta$ で 30 K まで金属的伝導度変化を示した。poly(diallylphthalate)膜に Br₂ ドープした場合、室温比抵抗 $1 \times 10^4 \Omega/\delta$ 桁で 100 K まで金属的伝導度変化を示す透明な膜を得た。

文献 72 の抄録

BO-I 系 RDP 膜(grey-violet 色、液体ヘリウム温度まで金属的伝導挙動 system 1)を電解すると slightly grey で 30 K まで金属的挙動(それ以下では半導体的)を示す薄膜(system 2)となる。これらについて、PISHG(Photo Induced Second-Harmonic Generation)の実験を行った。PISHG に対して、system 1 で見られる、薄膜中のはっきりした微細結晶は不活性であるが、伝導性への寄与が小さい aggregated phase(結晶として観察できない部分)が活性であった。薄膜の発色は、後者が原因となっている。また、62 K 付近(伝導度には異常なし)に PISHG 信号にピークが現れた。これは、aggregated phase での構造層転移を示唆している。

文献 78 の抄録

1 wt%の BO を含む poly(bisphenol-A carbonate)膜を I₂または Br₂ を含む CH₂Cl₂ 蒸気に曝し、導電性薄膜を作成した。

臭素ドープ膜は、可視領域の吸収が非常に小さかった。 $\rho_{rt} = 10^4 \Omega/\delta$, ca. 100 K 迄金属的伝導度変化を示した。ヨウ素ドープ膜は、CV 法で電解還元するとほぼ無色になり、酸化すると可逆的に着色した。着色状態で、 $\rho_{rt} = 10^3 \Omega/\delta$ [ca. 10 K 迄金属的]、脱色状態で、 $\rho_{rt} = 2 \times 10^4 \Omega/\delta$, 30 K 迄金属的挙動を示した。

文献 87 の抄録(RDP 膜に関する部分)

これら表面導電性膜の近赤外~紫外吸収スペクトルを測定した。臭素ドープ膜の可視領域吸収帯について、明らかな入射角依存性があった。この吸収帯の帰属(分子長軸方向に分極した 2nd HOMO → HOMO の BO¹⁺分子内遷移)から、導伝層中で BO 分子がその長軸をフィルム面に対して垂直に配向していると推定された。

以上の速報的論文をまとめた形で、最近、文献 128 が出版されている。

§ 塩素塩の組成について

最初の報告は、ICSM'92 の proceedings に提出された²⁸。この時、30 mK の低温まで金属的挙動を示すにも拘わらず、組成として BO が+1 価に帯電した形となる (BO)Cl(H₂O)が報告された(さらに本原著論文で結晶構造を示した Fig.6 では、軸の報告が誤って記述されている。原子座標とつきあわせると、図中の a, c-軸は、各々、b, a-軸のはずである)。

この組成と物性の矛盾は、錯体作成の追試と、SdH, dHvA 振動の測定^{46, 62}、及び、AMRO 測定⁶⁸により、組成を取り違えていたものと解釈された。即ち、(BO)₂Cl·3(H₂O)が正しい組成であり、BO は+0.5 価に帯電しているとされた。

その後、低温(160 K)での構造解析がなされ、陰イオン層中での酸素と塩素の占有率の精密化が行われた⁹¹。SdH のデータより BO 上の電荷移動度が+0.5 であることを認

め、最終的にはヒドロニウムイオンを含んだ、 $(\text{BO})_2\text{Cl}_{1.28}\cdot 0.28(\text{H}_3\text{O})\cdot 2.44(\text{H}_2\text{O})$ が正しい組成であると主張されている。

なお、塩素塩については複数の研究グループが独立に構造解析を行った結果、同じ結晶構造に対して、複数の格子定数が報告されている。Schweitzerらによる最初の報告²⁸では、ab-面が伝導面であり、b-軸がBOの擬似的なスタック軸(~ 5.1 Å)となっている。本頁では、これを'cell-1'と記す。これに対して、Dyachenko-Lyubovskiiらのグループ⁶⁹は、bc-面が伝導面になりb-軸がBOの擬似的なスタック軸(cell-2)、Shibaeva-Yagubskiiらのグループ⁹¹は、ab-面を伝導面に取りながら、a-軸がスタック軸となる方向に単位格子(cell-3)を規定している。

§ ReO_4 塩の相転移現象について

一般にBOの導電性錯体は、絶縁化等の明瞭な相転移現象を示さず、伝導度の温度変化を追跡しても最低温度付近で緩やかに半導体的挙動に移行する場合が多い。超伝導転移の発現も希で、現在までに、 $(\text{BO})_3\text{Cu}_2(\text{NCS})_3$ と $(\text{BO})_2\text{ReO}_4(\text{H}_2\text{O})$ のみが、各々、約 1 K、及び、約 2.5-3.5 Kの臨界温度(onset)を持つと報告されている。この内、 ReO_4 塩は、発見当初から、室温から超伝導状態に至るまでの冷却において、複数の相転移が観測されると報告されていた。これらの機構を理解する為に、特に磁場下での輸送現象の検討が成されてきた。本節では、その幾つかを列挙する。

なお、 ReO_4 塩についても塩素塩同様、同一の結晶構造に対して、異なった単位格子が規定され、混乱を起こしかねない状況にある。Schweitzerらによる最初の報告では、ac-面が伝導面でありBO分子はc-軸方向にスタックしている(本頁では'cell-1'と呼ぶ)。これに対して、Yagubskii-Shibaevaらのグループは、ab-面が伝導面、BOスタッキング方向がa-軸方向となる格子を使っている(cell-2)。(調査者注: これら二種類の格子の関係は、文献 56 の脚注に記されているが、その記述は再確認を要する)。

1991年、Schweitzer(独)らによる最初の報告¹⁸では、213 Kに低温側で伝導度が増大する金属-金属転移(MM-転移)、80-90 Kで熱電能に折れ曲がりを与えるMM転移、更に35 K付近で緩やかに半導体化した後、超伝導状態に入ると報告されている。

翌年、この追試とも言うべきロシアからの報告²⁰でも、直流伝導度の温度変化から、220-205 Kにhysteresisを持つMM転移と、35 K付近での半導体化が確認された。10¹⁰ Hzのマイクロ波を用いた伝導度測定では35 Kの半導体化が見られなかった事から、この転移はSDW、或いは可能性は低いがCDWによるものであろうと推定された。同時に加圧実験も行われ、加圧するに従って、220-205 KのMM転移が低温側に移り伝導度の飛びが小さくなる、35 K転移は抑制され抵抗の立ち上がり小さくなると同時に超伝導転移も消失することが観測されている。これら加圧に伴う変化は、Schweitzerら自身も同時期に報告しており、表中に記した通り、MM転移点の圧依存性を経験式として与えている²¹。

1994年に入り、独、口両グループは磁場下での挙動を報告し始めた。SchweitzerらのグループはHall係数、ESR、磁気抵抗の測定を同時に報告している³⁷。213 KのMM転移点で、スピン磁化率が急減し、かつ、Hall抵抗が変化しない事から、この転移点では伝導担体の緩和時間が伸びていると推定した。0.5-4.2 K、6-24 Tの条件下、pocket sizeがBZの0.7、及び、1.5%に対応するSdH振動を観測した。バンド計算の結果、1.7%の面積を持つelectron、3.4%の面積を持つholeのポケットが得られた事から、実測のpocketをそれぞれこの順に帰属した。また、100 K以下でスピン磁化率が徐々に減少して行く事を見出し、バンド計算で得られるelectron、holeのポケットを連結する発想で、35 K転移の源として、hidden nestingによるSDW生成を推測した。同時期、ロシアでもSdHが観測され、同様のポケットサイズが見積もられた⁴¹。

1996年Laukhin-Jeromeらは、11 kbarの加圧下での磁気抵抗測定を行った^{56,67}。ここで、0.4-3.6 Kの零磁場を含む磁気抵抗のデータから、TMTSF系との類似点を見出し、35 K転移がFISDWであり、冷却、加圧によりnestingが促進されると推定した。nestingが不完全な状態で起こるFISDWと超伝導が競合する事により、超伝導転移温度の圧依存性が小さくなった($dT_c/dP = 0.2 \text{ K/kbar}$)との解釈も提出した。しかしcyclotron massが小さすぎる事等、問題点が残った。

Laukhinらは、更に、1997年52 Tまで磁場を上げて、1.7-4.2 Kでの磁気抵抗測定を行った⁷⁶。低磁場側では、従来通り、0.7、及び、1.5-1.6%のcross sectionに対応するSdHの重ね合

わせが見られた。10-14 T を境に、それ以上の磁場では、大きい方のポケットに対応する振動の強度が下がり、新たに、その 2 倍の周期を持つ振動が出現した。この原因として magnetic break down も考えられると記している。

1998 年に至り、Shibaeva-Yagubskii らは、まず 220-205 K での MM 転移を理解する為に、170 K での X-線構造解析を行った⁹⁰。その結果、転移後(170 K)では、陰イオン層中の水分子回りの環境が室温よりも対称的になっている事を見出した。ドナー層中では、ほとんど変化が起きていないことを考慮し、伝導層外での Coulomb ポテンシャルの変化が伝導度を向上させたのではないかと推測している。更に、この MM 転移後も、Fermi 面がほとんど変化していないことから、35 K の半導体化も、Fermi 面の nesting によるとは考えにくい(SDW は生じにくい)と推論している。更に、同グループは、試料を真空下に置いたところ超格子が観測され、この試料を大気中に放置することにより、超格子が消失することを見出した。この説明として、結晶からの水分子の脱離と、再吸収が起きていると考えている。¹²⁰

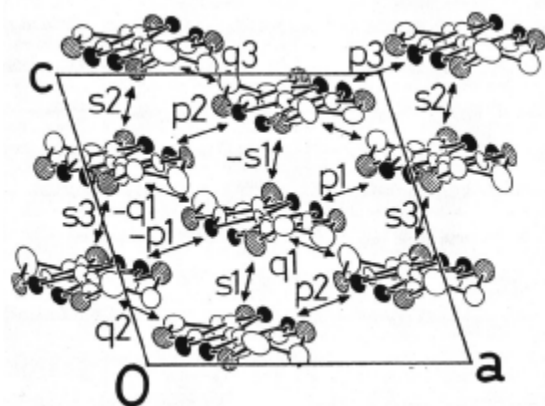
ICSM'98 では、Laukhin, Canadell, Singleton らが共同して、文献 76 で示された磁場誘起相転移に伴う Fermi 面変化を検出しようとした⁹⁶。15 T(1.8 K),及び、30 T(1.7 K, 4.2 K)の条件下 AMRO 測定を行った。cross section の大きさはいずれの磁場下でも、BZ の 8.5 %程度であり、15 T で既に高磁場状態に入っている事が判明した。また、Agosta らは、 H_{c2} の温度変化を測定し、 $T_c(1.6 K)$ の 1/4 程度の温度以下でこれが急激に大きくなる事を報告している。¹¹⁹ 同様の現象が見られる λ -(BETS)₂GaCl₄ とも比較しつつ、この T- H_{c2} 曲線の変化を、超伝導オーダーパラメータの変化(s-波から d-波状態等)によるのではないかと論じている。

調査者の印象では、 ReO_4 塩の示す相転移は、220-205 K での MM 転移で陰イオン層内での再配向が起きている事以外、直接的な転移機構の観測はなされていない。各原著論文の著者が口々に訴えている様に、今後更に実験事実を積み重ねなければ、その機構は理解できないと考えられる。

§ BEDO-TTF 錯体のバンド構造

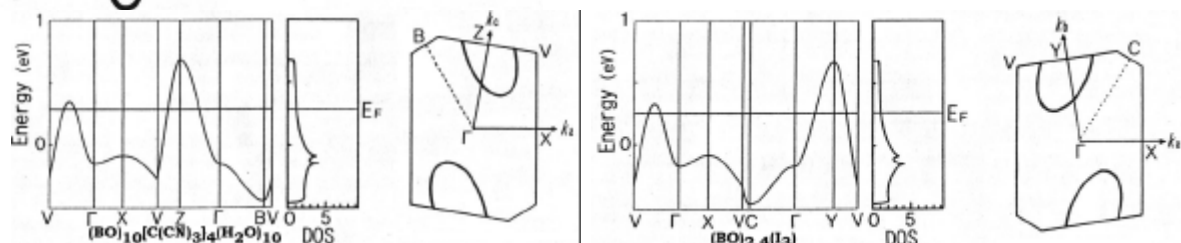
BEDT-TTF 系同様、拡張 Hückel 法に基づく強結合近似バンド計算がなされている。文献 58 では、統一したパラメーターを用いて多数の計算が行われている。ここでは、原子軌道として、H1s, C2s, 2p, O2s, 2p, S3s, 3p, 3d 軌道がすべて single ζ で扱われている。以下に、その結果を転載する。また、計算途中に得られる分子間重なり積分については、最後にまとめた。また、本頁では、各 Fermi 面の図は小さく縮小され軸方向(k_x, k_y, k_z)が不鮮明になっているが、X, Y, Z の各点が、各々、 $(\pi/2\mathbf{a}, 0, 0)$, $(0, \pi/2\mathbf{b}, 0)$, $(0, 0, \pi/2\mathbf{c})$ に対応しているので判読していただきたい。

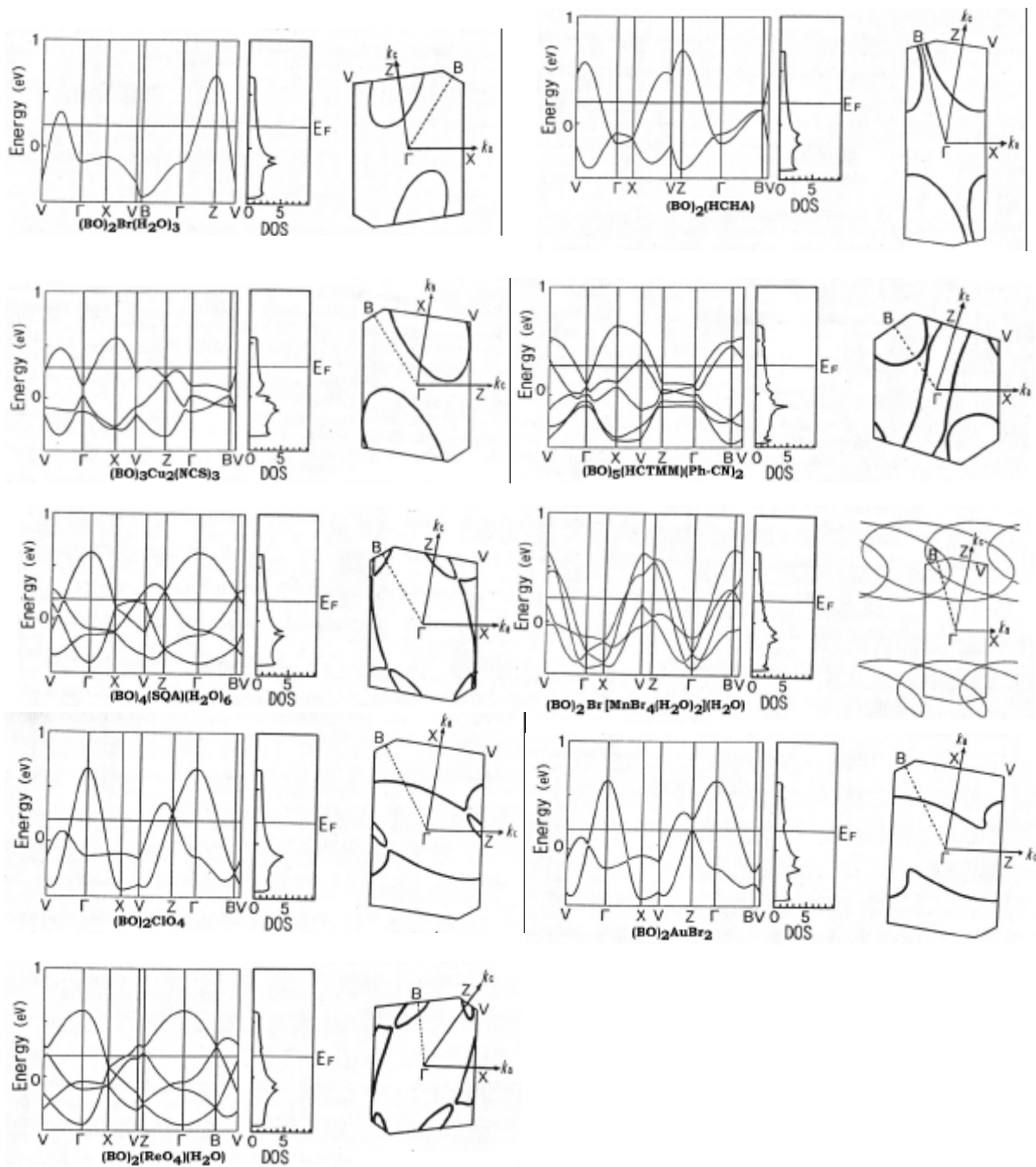
I₃-型塩



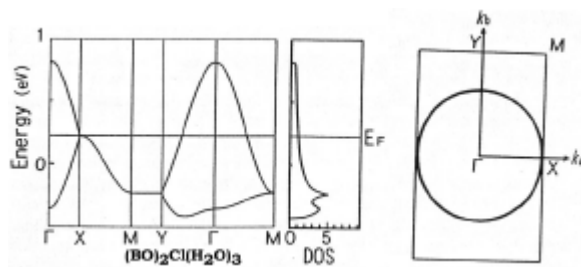
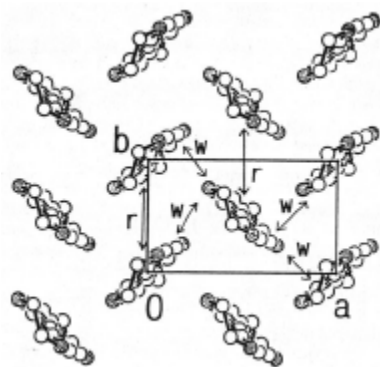
重なり積分は、大別して、BO のスタック方向(s), side-by-side 方向(p, q)の三種である。独立な分子数に応じて、更に各々の重なり積分が何種類かに細分される。

分散, DOS, Fermi 面の形状は、下記の通り。基本的には二次元の閉じた Fermi 面を持つが、それが単位格子中の BO 分子数に応じて順次折り返された形となっている。



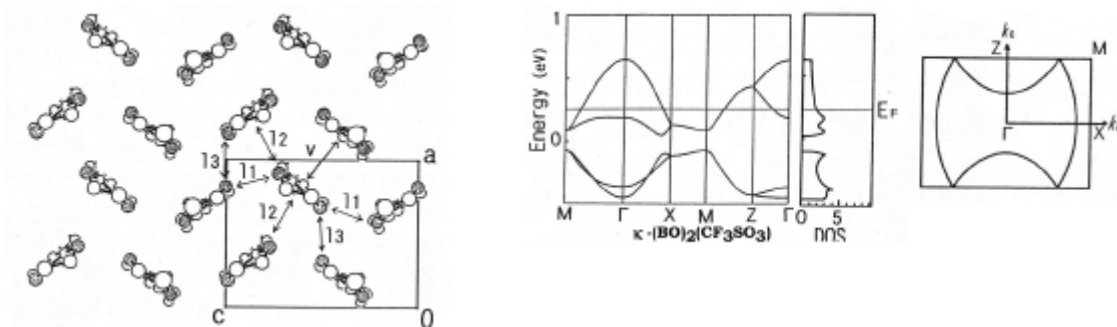


Cl-型

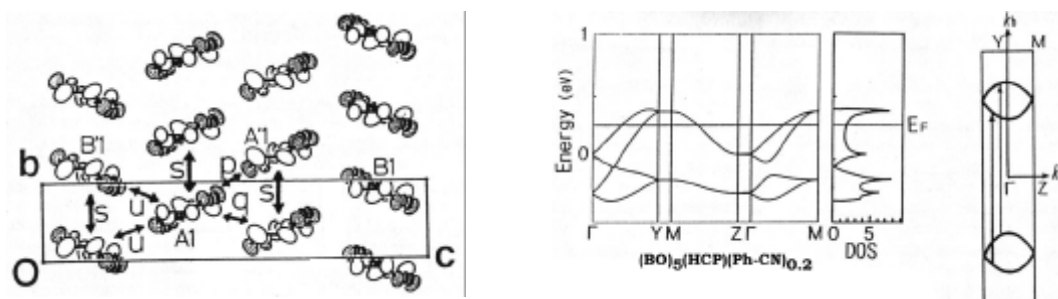


重なり積分は二種類のみ
Fermi 面は $\text{BO}^{0.5+}$ を仮定して描かれている

κ-型



HCP-型



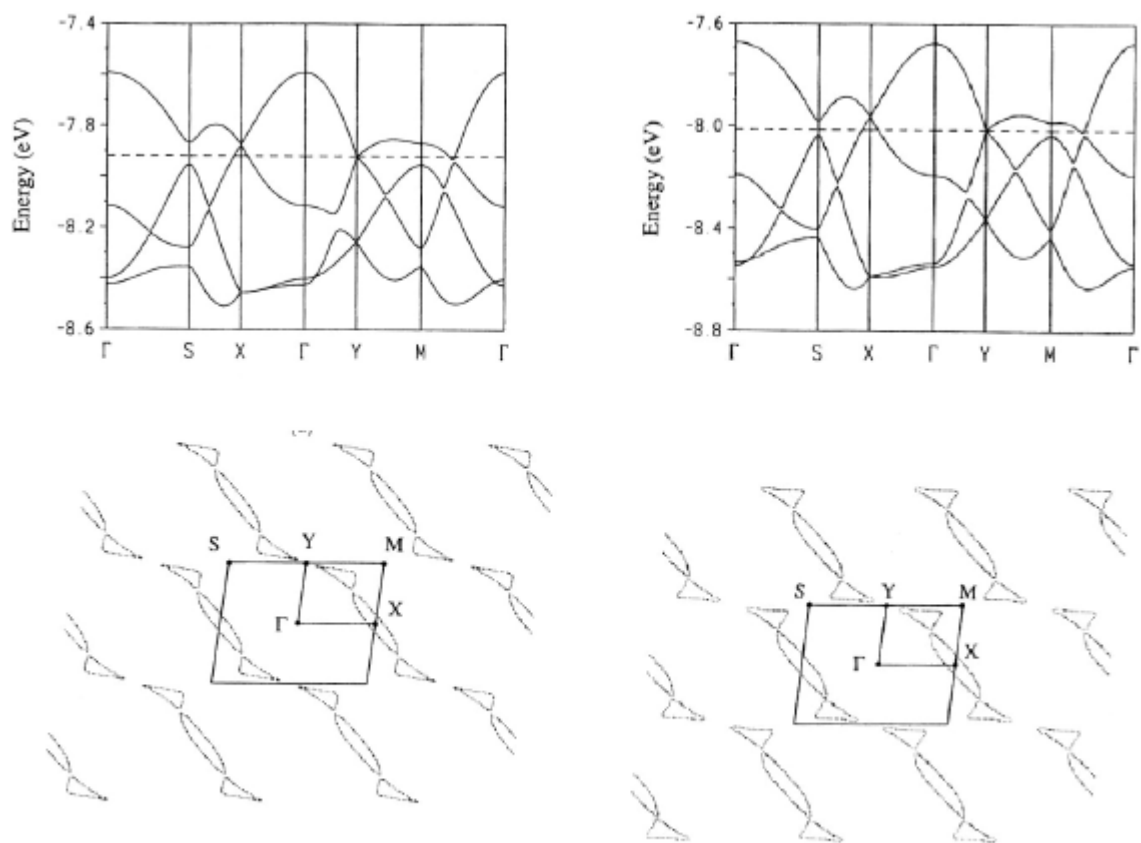
Results of Band Calculations of BEDO-TTF Complexes of I₃, HCP, and Cl types

complex	type	intrastack				interstack					M(E _F)*	N _v * eV	S _{yz} /S _{yz} * (center)			
		s1	s2	s3	r	p1	p2	p3	q1	q2				q3	u	w
(BEDO-TTF) ₂ .aI ₃	I ₃	5.5				15.2			-13.0					1.30	1.13	42(Y)
(BEDO-TTF) ₂ .o(CF ₃ SO ₃).(H ₂ O) ₂	I ₃	5.9				14.9			-13.3					1.26	1.13	40(Z)
(BEDO-TTF) ₂ .Br.(H ₂ O) ₂	I ₃	5.6				14.6			-13.4					1.30	1.12	50(Z)
(BEDO-TTF) ₂ .(HCHA)	I ₃	6.6				14.9			-12.8					1.36	1.11	50(Z)
(BEDO-TTF) ₂ .HCTM(PhCN) ₂	I ₃	-5.6	3.8	-3.7		-12.9	-13.2	-14.6	-15.6	14.4	9.8			1.36	1.10	25(B)
(BEDO-TTF) ₂ .SQA.(H ₂ O) ₂	I ₃	5.3	6.2			12.3			-13.5					1.46	1.03	8.0(X), 2.8(B), 5.1(Z)
(BEDO-TTF) ₂ .Br[MeBr ₂ .(H ₂ O) ₂].(H ₂ O)	I ₃	5.9	5.7			14.8	14.5	14.6	-13.7	-12.1				1.46	1.10	5.2(B)
(BEDO-TTF) ₂ .ClO ₄	I ₃	5.9				14.1			-13.6					1.40	1.11	1.7(Z)
(BEDO-TTF) ₂ .AuBr ₂	I ₃	-5.2				-14.6			-9.3	-14.4				1.30	1.07	
(BEDO-TTF) ₂ .Cu ₂ (MCS) ₂	I ₃	5.3	-4.3			-13.2	-10.2		-10.0	12.6				1.46	0.92	50(Z)
(BEDO-TTF) ₂ .BeO ₂ .(H ₂ O)	I ₃	3.3	4.8			11.7	12.8		-13.3	-14.7				1.46	1.05	8.4(X), 6.5(B), 2.0(Z)
(BEDO-TTF) ₂ .HCP(PhCN) ₂	HCP	5.6				-13.8			13.3			-7.8		1.93	0.73	
(BEDO-TTF) ₂ .Cl.(H ₂ O) ₂	Cl					-11.4							-14.6	1.20	1.22	50(Γ)

* Fermi-level DOS including spin degeneracy; units, states/(eV molecule of BEDO-TTF). * Total band width.
 * Area ratio (%) of closed Fermi surface to the Brillouin zone.

調査者注: 本表の N(ε_F)は、脚注にある通り、states/eV·molecule で示されている。他の文献では、states/eV·molecule·spin で表記されている事があり、その場合、この表の値に 1/2 をかけてから比較する必要がある。

拡張 Hückel 計算を行う際、用いるパラメーターを変えると、バンド構造が異なって見える事がある点に注意すべきである。下に文献 90 に記載された(BO)₂ReO₄(H₂O)のバンド計算結果を示す。この文献では、原子軌道として、H1s を single ζで、C2s, 2p, O2s, 2p, S3s, 3p 軌道(3d を含まない)を double ζで扱っている。上記の計算結果(I₃-型塩最後の図)と比較されたい。

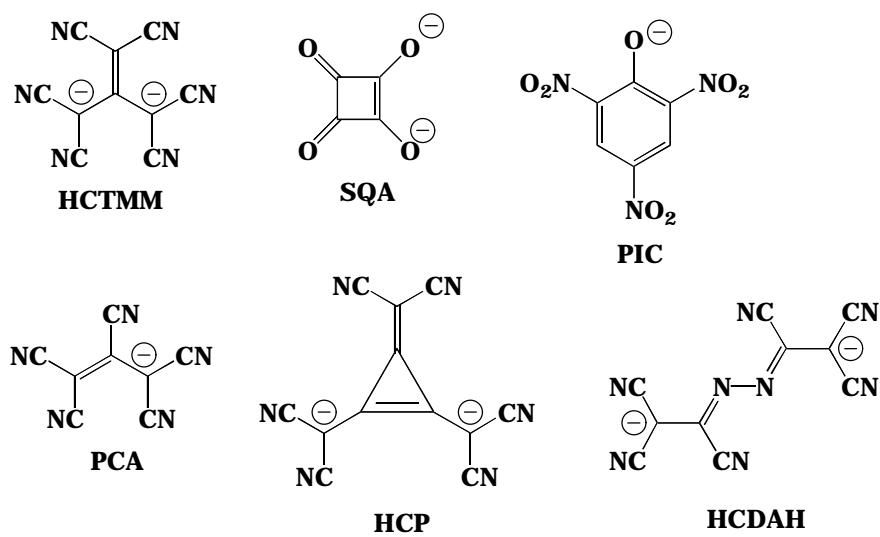


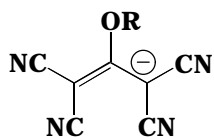
(BD)₂ReO₄(H₂O) バンド計算の結果
 (左)室温 (右)170 Kでの構造に基づく バンド分散(上)とFermi面(下)

§ 主表中での化合物略号説明

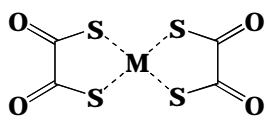
(主表)中で用いた、化合物の略号と化学構造式の対応は以下の通りである。

有機陰イオン

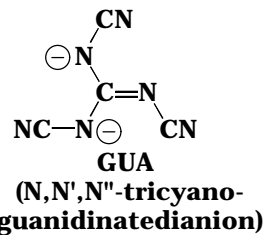




EtO-TCA: R = $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
 PrO-TCA: R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 BuO-TCA: R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

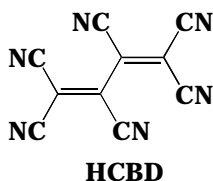


M(dto)₂
 M = Ni, Pd, Pt, Cu

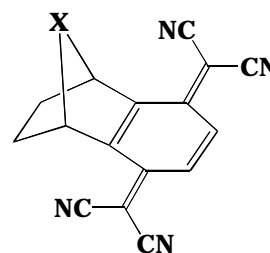


icosanoic acid (arachinic acid): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
 behenic acid: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{COOH}$

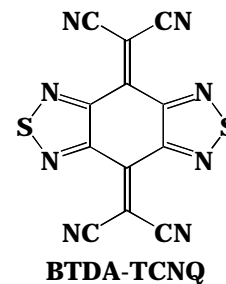
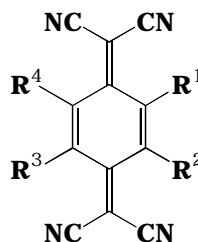
有機アクセプター分子



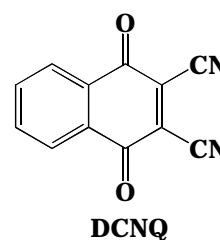
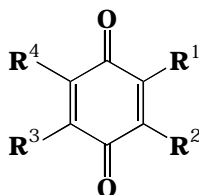
DHBTQ: X = CH=CH
 THBTQ: X = CH₂-CH₂



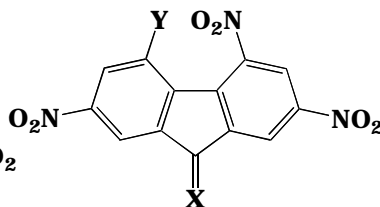
F₄TCNQ: R¹ = R² = R³ = R⁴ = F
 CF₃TCNQ: R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = CF₃
 F₂TCNQ: R¹ = R³ = F, R² = R⁴ = H
 Me₂TCNQ: R¹ = R³ = CH₃, R² = R⁴ = H
 (MeO)₂TCNQ: R¹ = R³ = OCH₃, R² = R⁴ = H
 C_nTCNQ: R¹ = H-(CH₂)_n, R² = R³ = R⁴ = H



DDQ: R¹ = R² = Cl, R³ = R⁴ = CN
 DBDQ: R¹ = R² = Br, R³ = R⁴ = CN
 QF₄: R¹ = R² = R³ = R⁴ = F
 QCl₄: R¹ = R² = R³ = R⁴ = Cl
 QBr₄: R¹ = R² = R³ = R⁴ = Br
 QCl₂(OH)₂: R¹ = R³ = Cl, R² = R⁴ = OH
 Q(OH)₂: R¹ = R³ = H, R² = R⁴ = OH



TNF: X = O, Y = H
 TENF: X = O, Y = NO₂
 DTNF: X = C(CN)₂, Y = H
 DTENF: X = C(CN)₂, Y = NO₂



TNBP: X = OH, Y = NO₂
 DNBP: X = NO₂, Y = H

