

超伝導体, スピン液体, 2本足スピン梯子,
ベタイン導電体, 導電性分子ワイヤー,
 $D^{\delta+}-\pi-A^{\delta-}$ 分子のイオン性,
 $C_{60}-C_{60}$, $C_{70}-C_{70}$, イオン性液体 & SAMs

齋藤軍治, 矢持秀起, 大塚晃弘, 前里光彦, Olga Drozdova,
吉田幸大, 西村一國, 鄭鎮洪, 太田明, 清水康弘

京都大学 大学院理学研究科



ナノスケールでひしめき合う電子
軟らかで異方的な分子

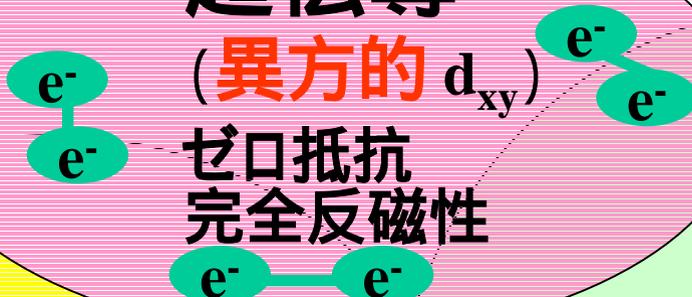
N, O, S, Se, Te

molecular engineering,
pressure, doping

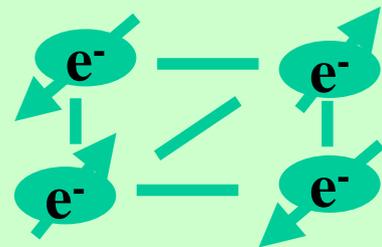
超伝導

(異方的 d_{xy})

ゼロ抵抗
完全反磁性



絶縁体



金属

低次元 遍歴電子

フェルミ液体



分子変形

電子スピンの幾何学の制御

- ・反強磁性秩序
- ・スピン液体
- ・スピンラダ -

融解・溶解

機能性分子集合体の設計

構造 (分子、結晶、電子状態、バンド構造) と機能 VS 元素 (N,O,S,Se,Te)

弱い分子間相互作用

CT (π - π , n- π), 水素結合 (CH \cdots O), vdW (S \cdots S, Se \cdots Se, Te \cdots Te 接触), クーロン (マーデルング、オンサイト、オフサイト電子相関)

電荷移動:

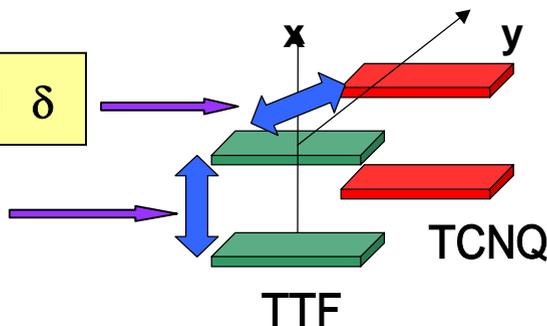
電子供与体 + 電子受容体 (or 陰イオン)

1) TTF $^{\delta+}$ TCNQ $^{\delta-}$ ($\delta=0.59$)



CT₁ イオン性制御 δ

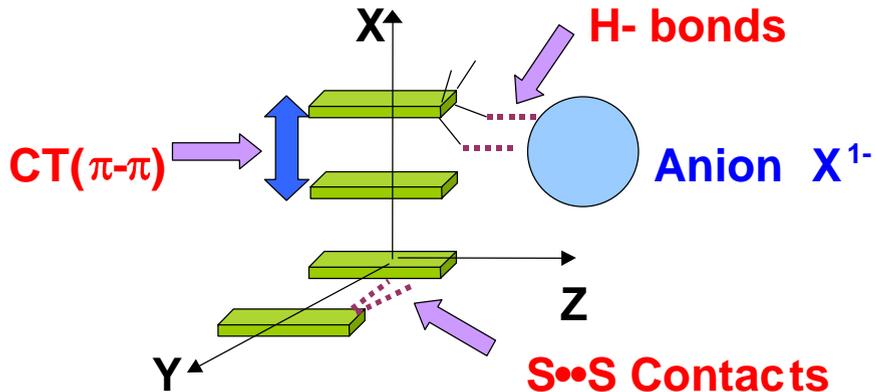
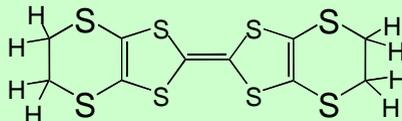
CT₂ バンド充填制御
Fermi面, ζ



$t_x \gg t_y, t_z \longrightarrow$ 1D metal

2) (BEDT-TTF^{δ+})₂X

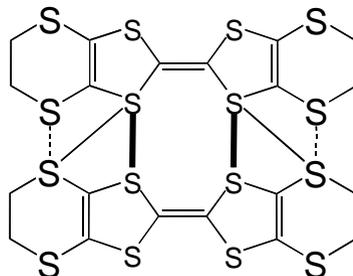
δ=0.5 1正孔 / 2量体



S··S 接触の種類

$$(S_{in} \cdots S_{in}) : (S_{in} \cdots S_{out}) : (S_{out} \cdots S_{out}) = 10 : 3.6 : 1$$

ET錯体で S_{in}··S_{in} は無い



$t_x \sim t_y \gg t_z \sim 2$ 次元

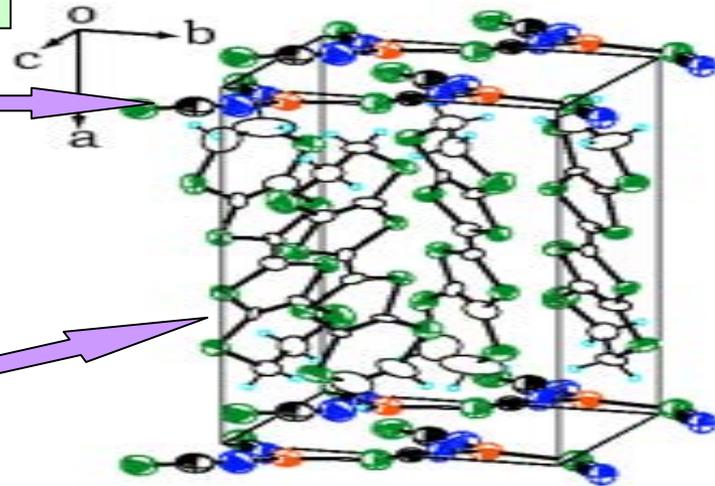
face-to-face (π-π) とside-by-side相互作用とが拮抗
水素結合(CH-X)が電子構造を变形

多形 (α, α', β, β', β'', θ, κ...)

3) κ -型 10K級超伝導体 κ -(ET)₂X

X: ポリマー陰イオン
Cu(NCS)₂
Cu[N(CN)₂]Y (Y:Cl, Br)
Cu(CN)[N(CN)₂]

2次元導電層



電子状態とスピン状態を記述する2つのパラメーター

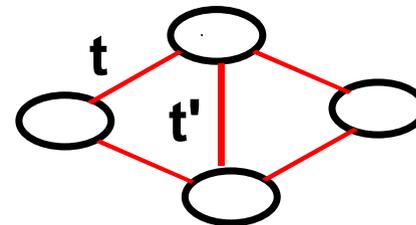
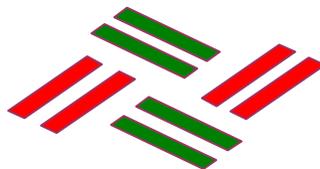
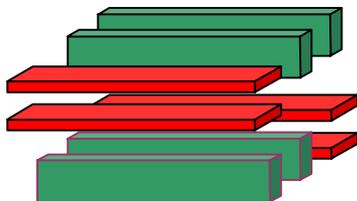
1) 遍歴 vs. 局在 (電子相関)

Mott クライテリオン

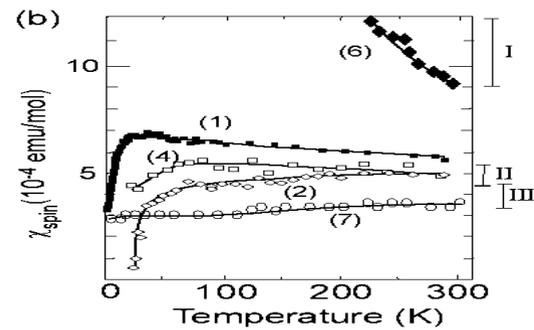
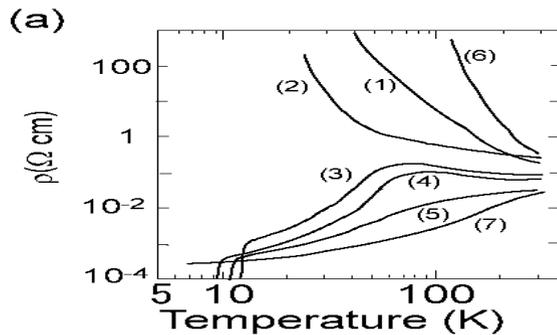
U/W

2) 異方性

t'/t



ET錯体の伝導度と磁化率



A) 二次元金属

(7) β -(ET)₂AuI₂

B) 10K 超伝導体 (1-5)

(5) κ -(ET)₂Cu(CN)[N(CN)₂]

金属-超伝導

(4) κ -(ET)₂Cu(NCS)₂

半導体-金属-超伝導

(3) κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br

半導体-金属-超伝導

(2) κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl

半導体 常圧

常圧では Mott 絶縁体で 27K で弱強磁性 (キャンテイング反強磁性)
0.3kbar 半導体-金属-超伝導 $t'/t = 0.75$

(1) κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃

$t'/t = 1.06$

スピン・フラストレーション: 常圧でスピン液体, 1kbar で超伝導

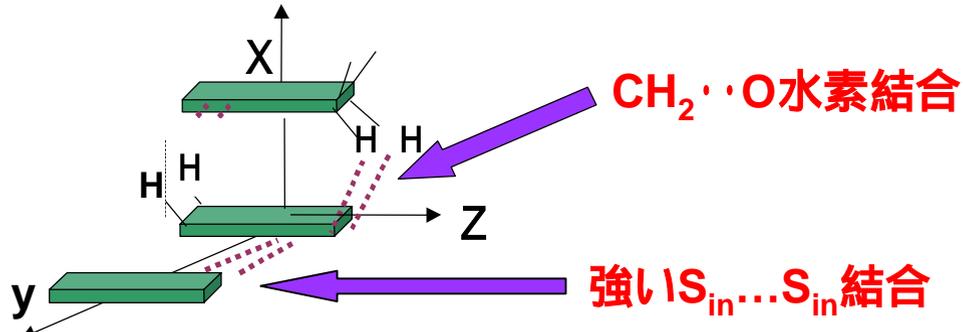
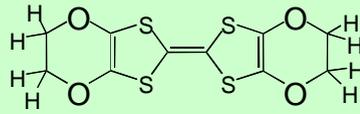
C) Mott 絶縁体, 局在系

β -(ET)₂ICl₂ (90kbar 超伝導 T_c=14K on-set)

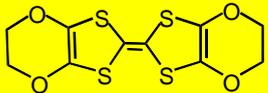
α -(ET)₂X

(6) θ -(ET)₂Cu₂(CN)[N(CN)₂]

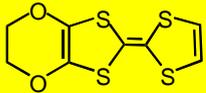
4) (BEDO-TTF)₂X 自己凝集能 BEDO-TTF(BO)



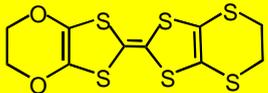
$t_y(60^\circ) \sim t_y(0^\circ) \gg t_x$ (対称性より) \longrightarrow 2次元金属 (無秩序に強い)



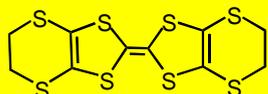
金属的LB膜、金属的透明複合膜 (自己凝集能)



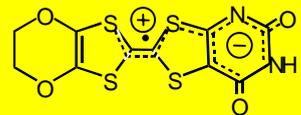
新規 金属-絶縁体転移 (分子変形)



2本足スピン梯子 (分子対称性 C_{2v})



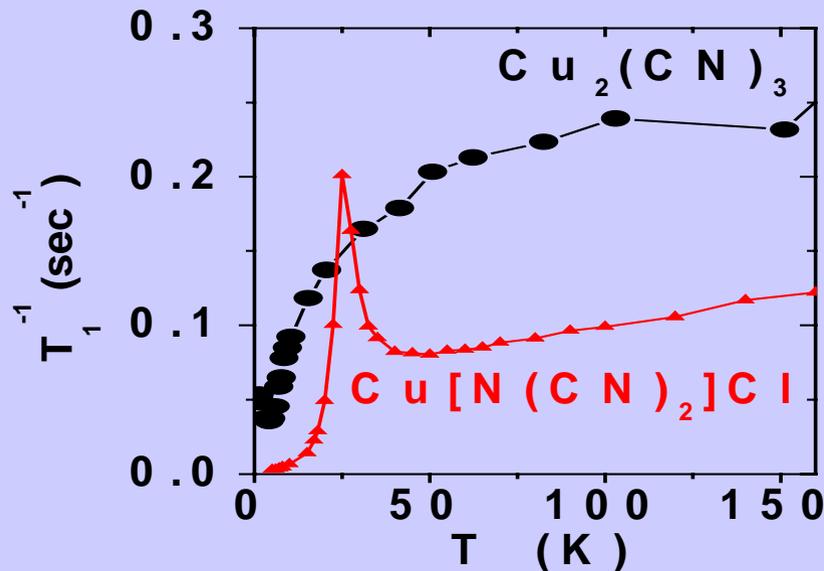
スピン液体 vs 超伝導 (電子相関U/Wと異方性t'/t)



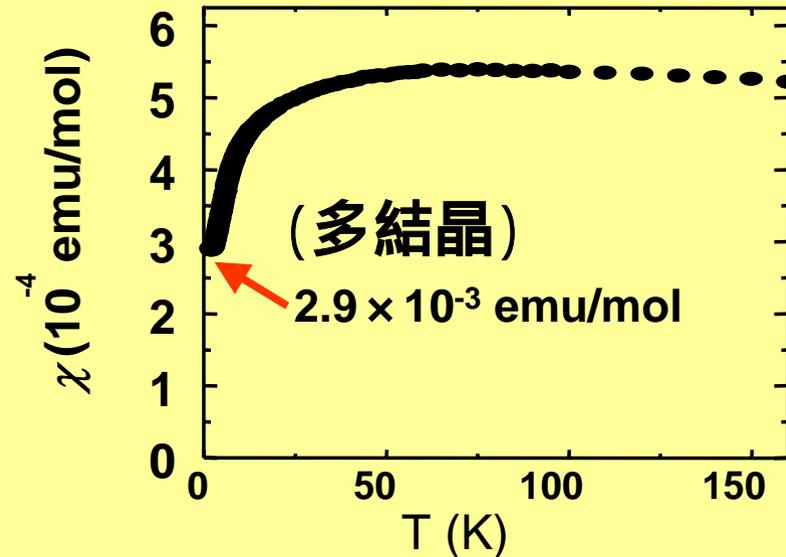
導電性分子ワイヤー (平均自由行程 vs 電子相関)

モット絶縁体 κ -(ET) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の基底状態

$^1\text{H-NMR}$ (多結晶)



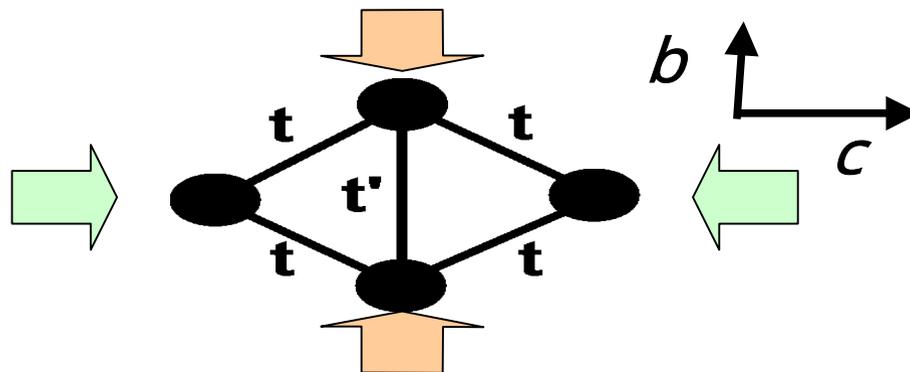
静磁化率 (多結晶)



- $^1\text{H-NMR}$ 290 K - 31 mK (鹿野田研 単結晶も)
- SQUID 298 K - 1.9 K 0.32 T
- EPR 298 K - 1.4 K
- μSR 1.5 K - 20 mK (理研 大平聖子)

低温まで磁気秩序、磁気転移なし \rightarrow スピン液体状態
 単結晶 $^1\text{H-NMR}$ $T_1^{-1} \propto T^2 \rightarrow$ gapless

三角スピングridの異方性(t'/t)の制御

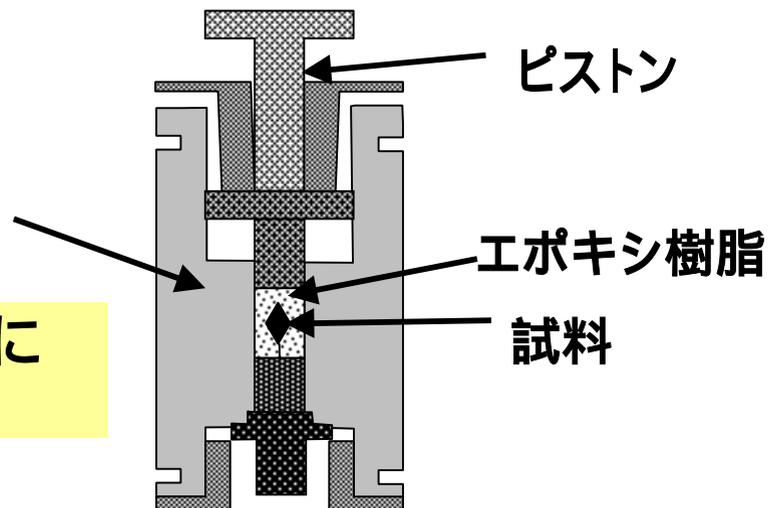


1軸歪加圧法

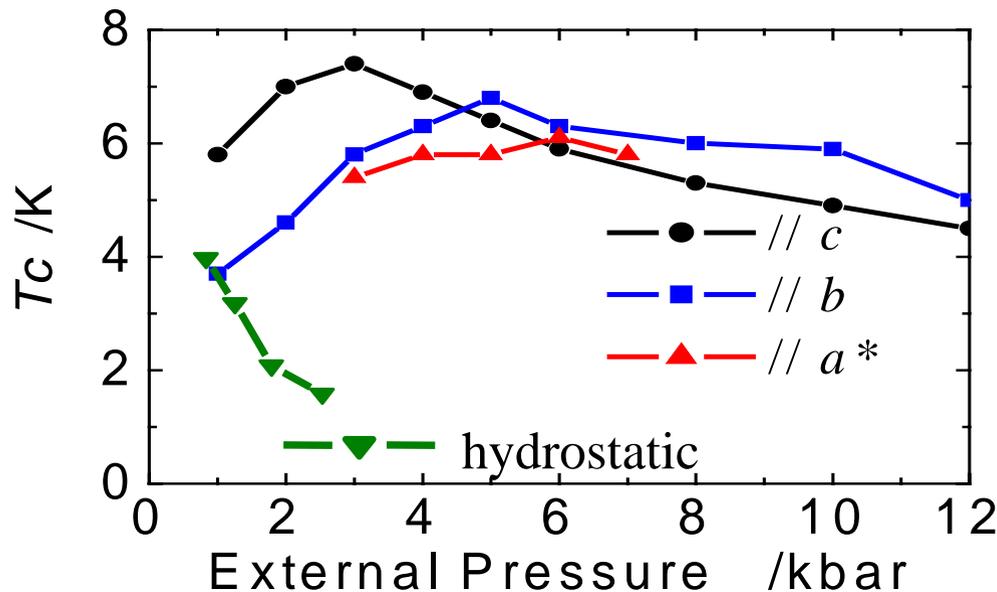
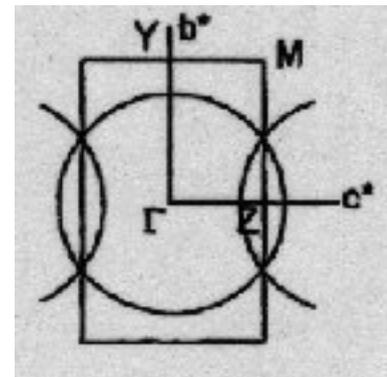
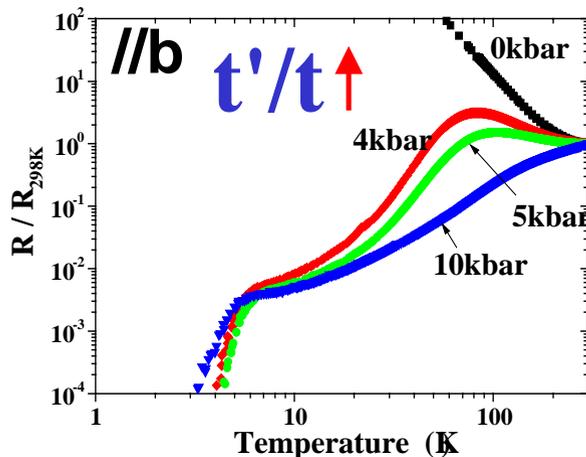
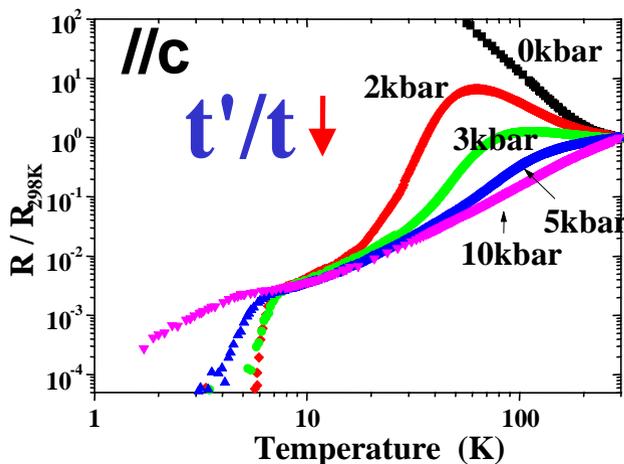
Maesato法

BeCu製クランプ式
圧力セル

ポアソン効果押さえ選択的に
一軸方向のみ圧縮可



$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ 1軸歪加圧法 vs 静水圧加圧法



$T_c // c > T_c // b > T_c // a^*$
 $\gg T_c$ (静水圧)

臨界温度は異方的

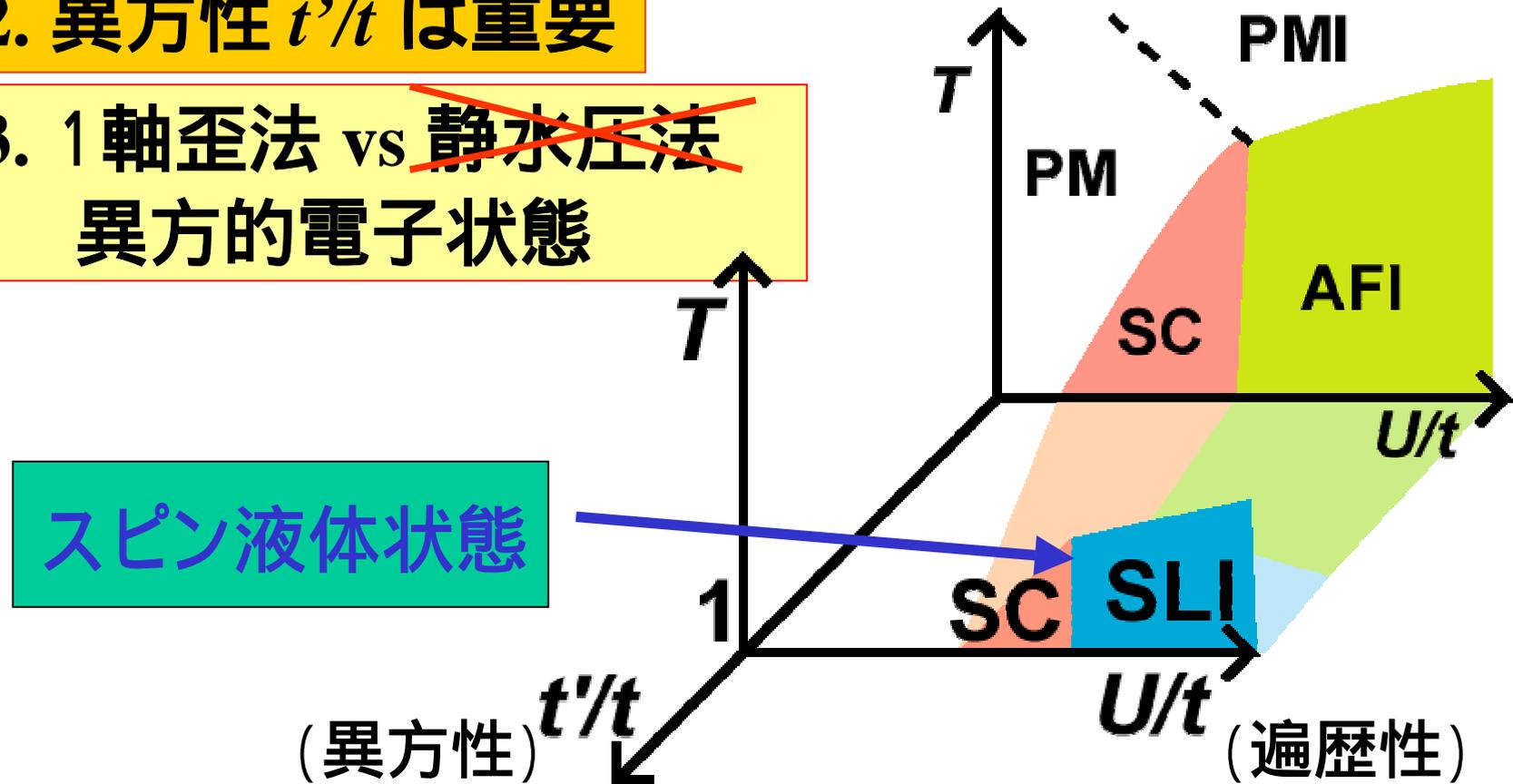
弱圧領域 T_c 上昇

Summary

1. 超伝導状態とスピン液体状態が隣接

2. 異方性 t'/t は重要

3. 1軸歪法 vs ~~静水圧法~~
異方的電子状態



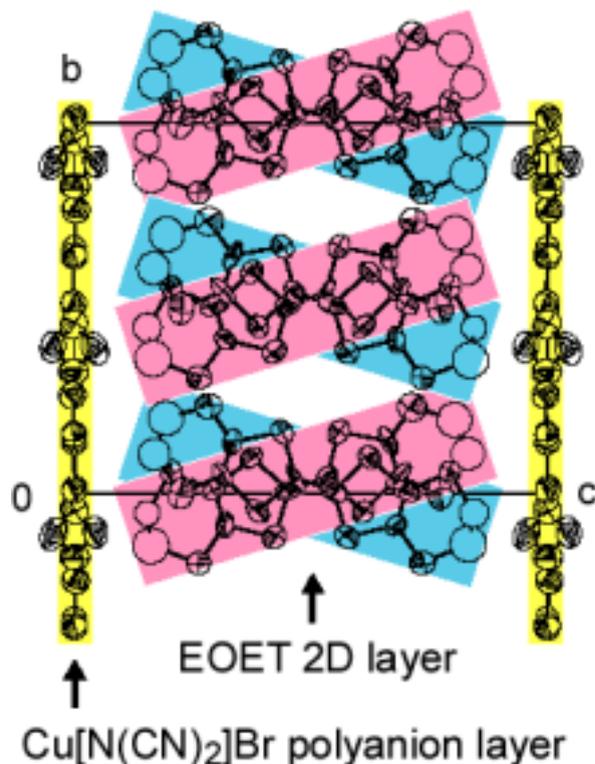
Spin液体の

Spin-frustration ↓ →
で超伝導出現

磁氣的mediationによる超伝導

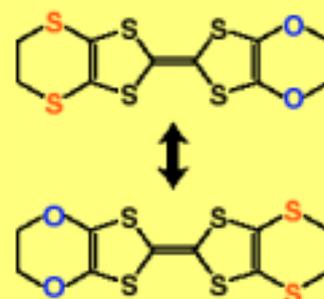
2. 分子性スピン梯子モット絶縁体 α' -(EOET)₂Cu[N(CN)₂]Br

結晶構造

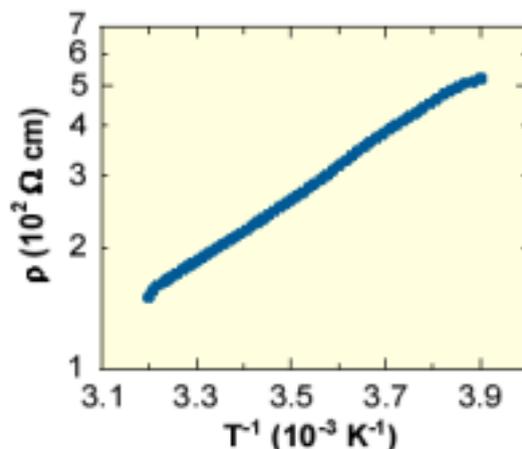


monoclinic $P2_1$
 $a = 7.396(3) \text{ \AA}$
 $b = 12.924(5) \text{ \AA}$
 $c = 16.918(4) \text{ \AA}$
 $\beta = 102.72(2)^\circ$
 $V = 1577.5(9) \text{ \AA}^3$
 $Z = 2$
 $R = 0.098$

Disorder of EOET



伝導度



$$\sigma_{RT} = 5.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

$$E_a = 0.22 \text{ eV}$$

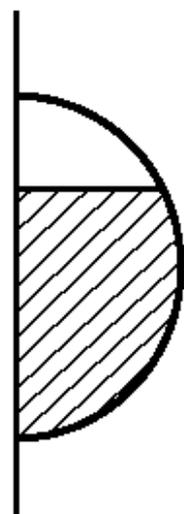
$$\chi_{\text{spin}}(RT) \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$$

↓
モット絶縁体
EOET^{1/2+}

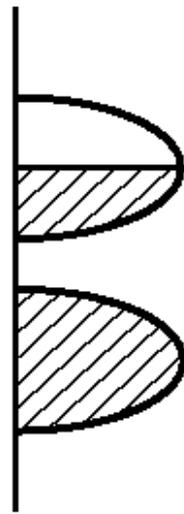
$\text{EOET}^{1/2+}$
(3/4-filled)

$(\text{EOET})_2^+$
(1/2-filled)

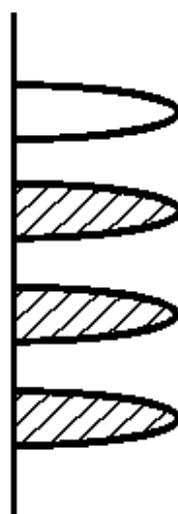
$(\text{EOET})_2^+$
(full-filled)



2量体モデル
→
一電子近似

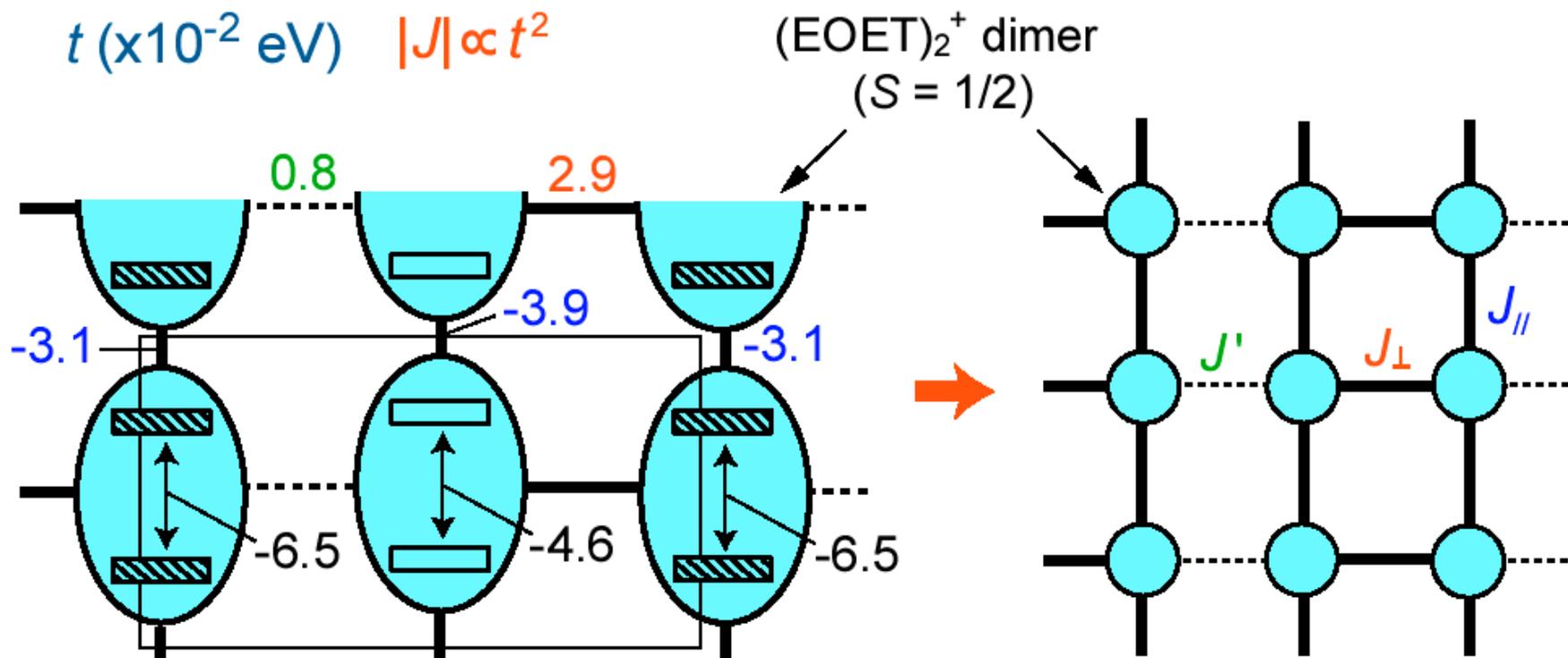


電子相関
→



モット絶縁体

モット絶縁体 (実験) と一致するドナー配列様式

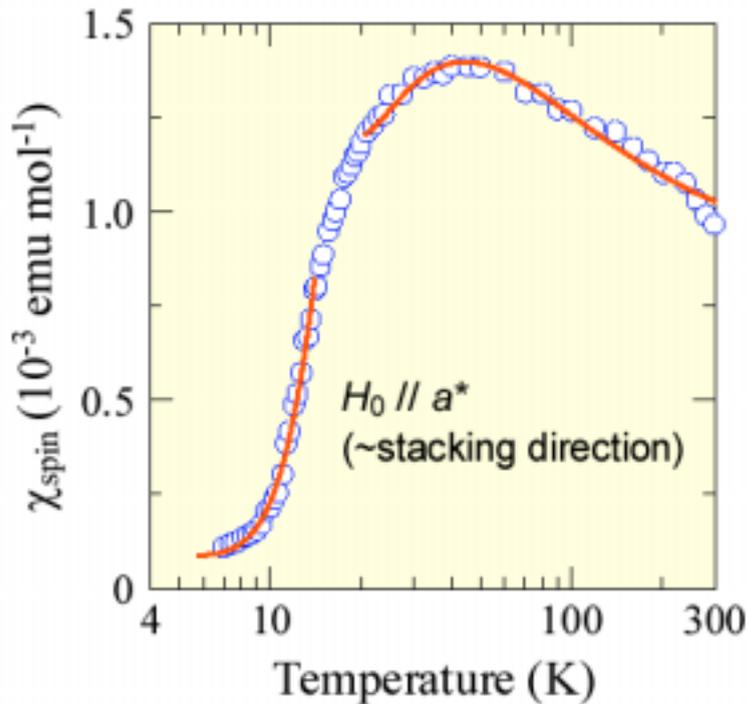


2本足スピン梯子格子

$$J_{\perp} / J_{\parallel} = 0.70$$

$$J' / J_{\perp} = 7 \times 10^{-2}$$

ハイゼンベルグ2本足スピン梯子格子モデル



$T \leq 14$ K

$$\chi_{\text{spin}} = aT^{-1/2} \exp(-\Delta / k_{\text{B}}T)$$

→ スピニングャップ: $\Delta = 42$ K

$T \geq 20$ K

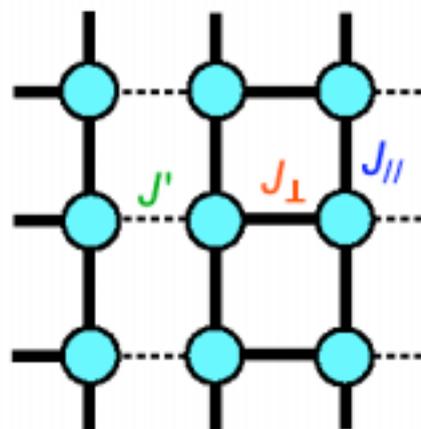
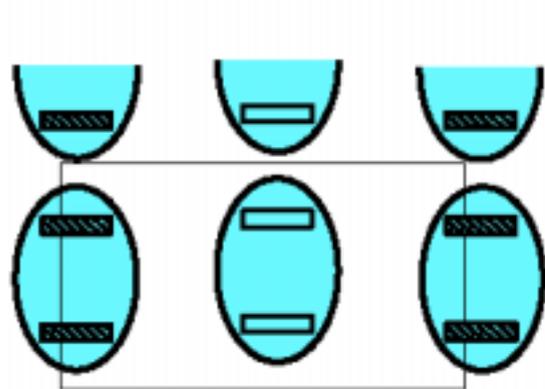
$$\chi_{\text{spin}} = C[T^{-1} - 1/2(J_{\parallel} + 1/2J_{\perp})T^{-2} + 3/16J_{\parallel}J_{\perp}T^{-3}]$$

→ $J_{\parallel} = 46$ K, $J_{\perp} = 33$ K ($J_{\perp} / J_{\parallel} = 0.73$)

M. Troyer *et al.*, *Phys. Rev. B* (1994)

Summary

α' -(EOET)₂Cu[N(CN)₂]Br (モット絶縁体)



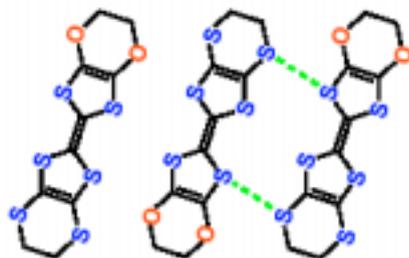
2本足スピン梯子格子

$$J_{\perp} / J_{\parallel} = 0.70$$

$$J' / J_{\perp} = 7 \times 10^{-2}$$

(孤立梯子)

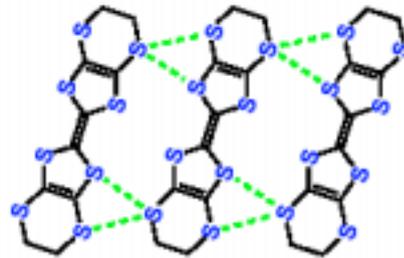
α' -type EOET (C_{2v}) salt



$$J' < J_{\perp}$$

1次元梯子格子

α' -type ET (D_{2h}) salt

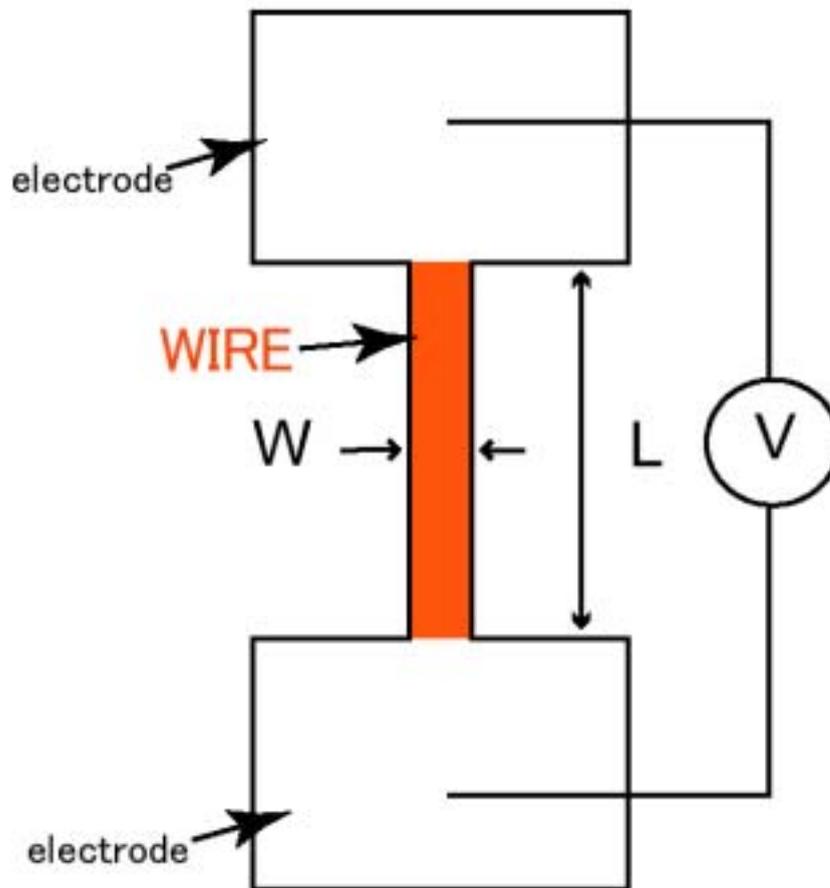


$$J' \sim J_{\perp}$$

2次元格子

4. 導電性単分子の開発

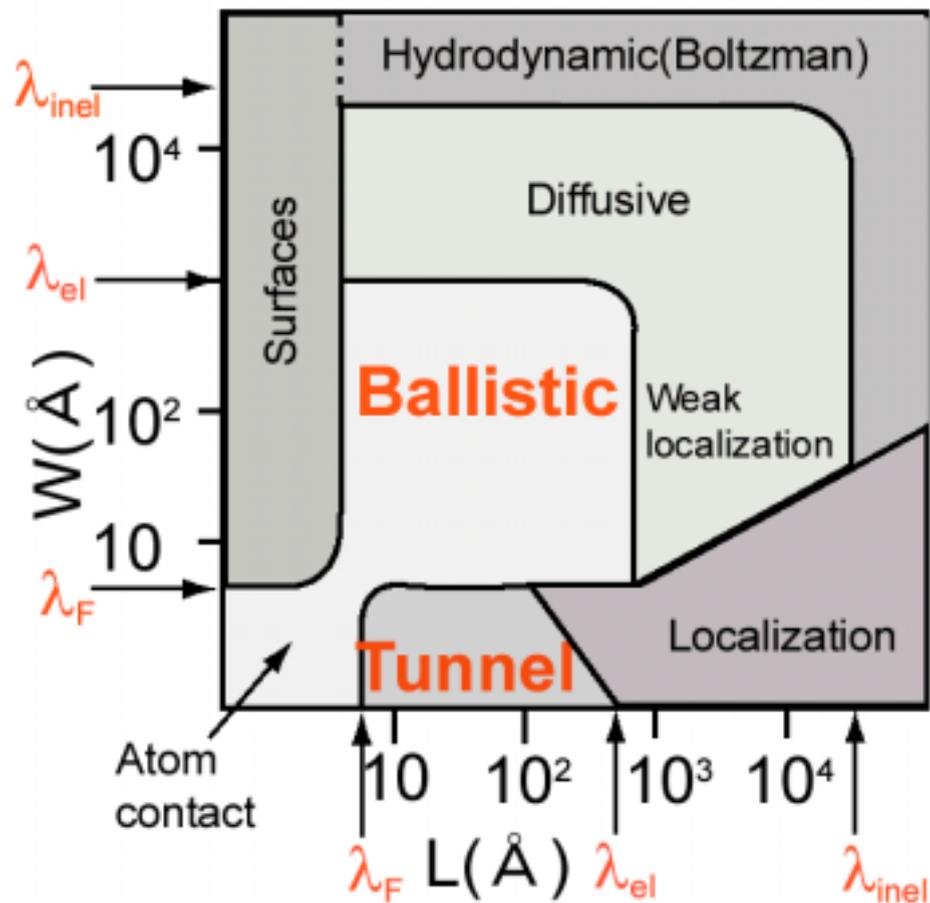
Atomic wire or Molecular wire



C.Joachin, J.K.Gimzewski, & A.Aviram, Nature 408,541(2000)

Inorganic Atomic Wire

(Noble metals at low temperature)



λ_{inel} : the inelastic mean free path

λ_{el} : the elastic mean free path

λ_F : the de Broglie carrier wavelength

平均自由行程 l

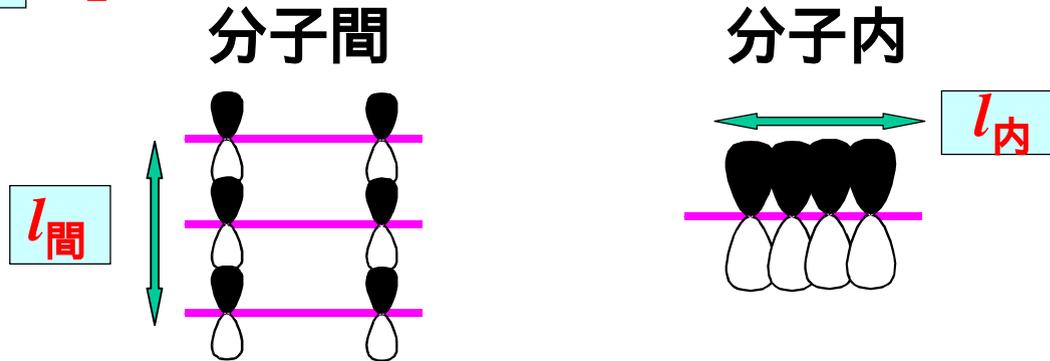
無機金属

vs.

分子性金属

$$l = v_F \tau$$

v_F : フェルミ速度、 τ : 緩和時間



$l_{\text{間}}$ (TTF·TCNQ at RT) = 約 3

$l_{\text{内}}$ は? 散乱の原因 分子間: フォノン、欠陥

分子内: 電子相関 (U), 分子振動

l トランスファー エネルギー とすれば

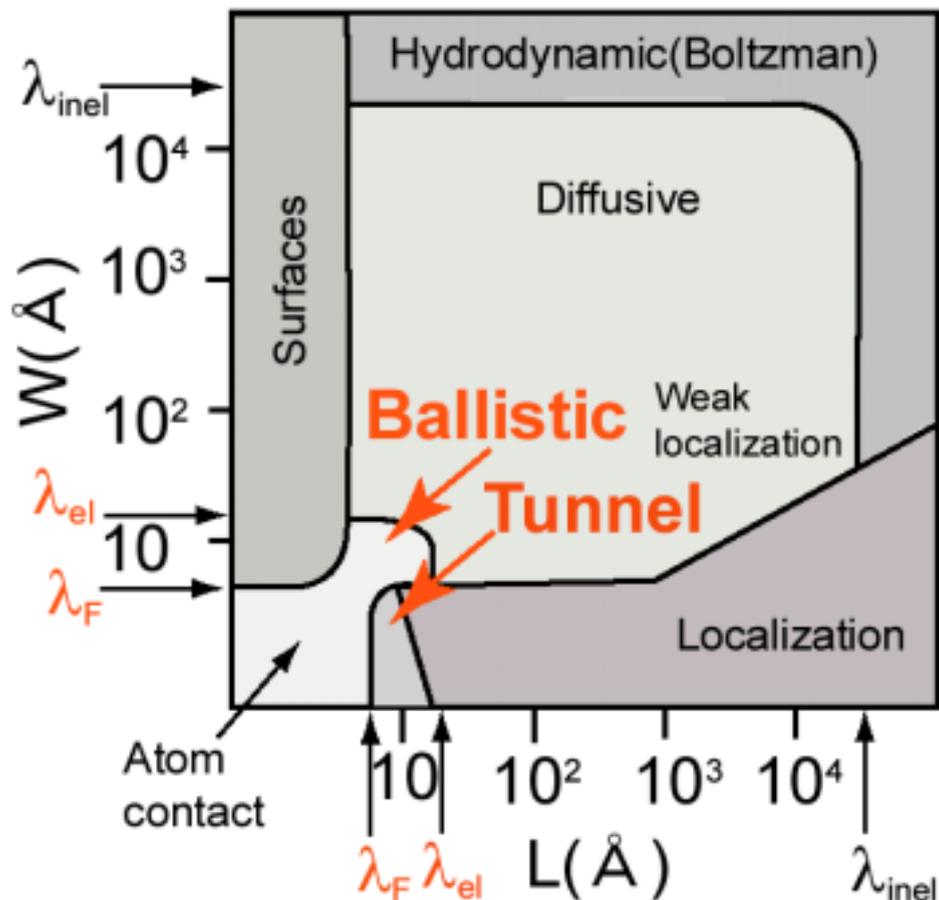
$$l_{\text{内}} = l_{\text{間}} \times [t_{\text{内}}(\beta)/t_{\text{間}}] \sim 3 \times [1 \text{ eV}/(0.2-0.3 \text{ eV})] = 10-15$$

銅(約300 RT)の1/10-1/20

分子における平均自由行程 \sim 分子長程度

Organic Molecular wire

(TTF or TCNQ type at RT)



λ_{inel} : the inelastic mean free path

λ_{el} : the elastic mean free path

λ_F : the de Broglie carrier wavelength

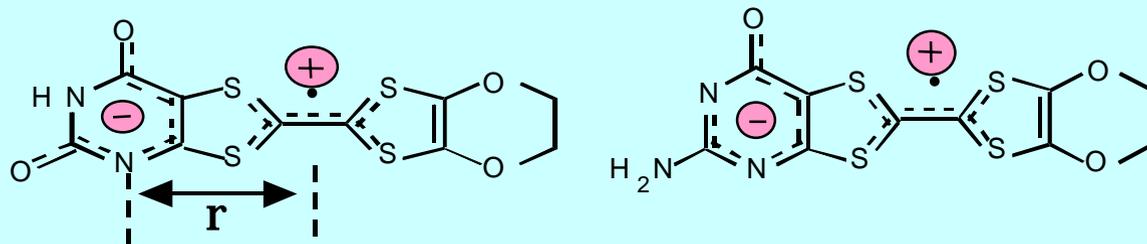
設計指針: Uを減少させる

1. ベタイン ラジカル: $U_{\text{eff}} = (1 - \alpha/r^3)U$ LeBlanc J.P.C. 1965

2. 大きな分子分極率 α : [色素, TTF系, ツヴィッターイオン(ベタイン)]

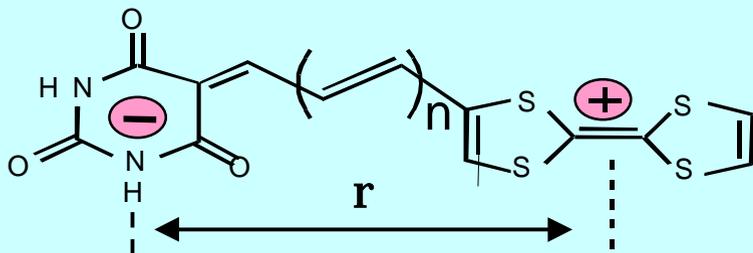
3. 小さな r : \oplus と \ominus の縮環系

縮環系ベタイン



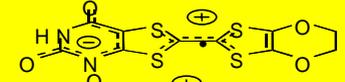
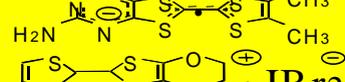
$r \sim 4-5$

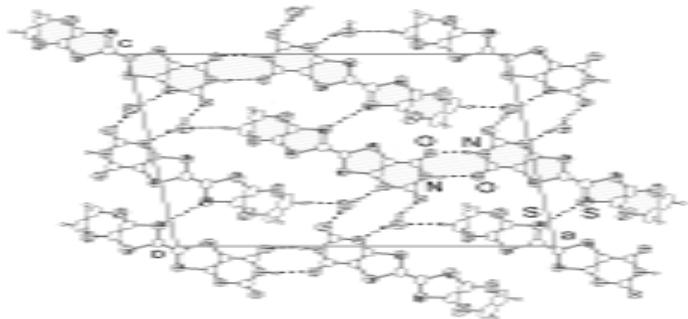
非縮環系ベタイン



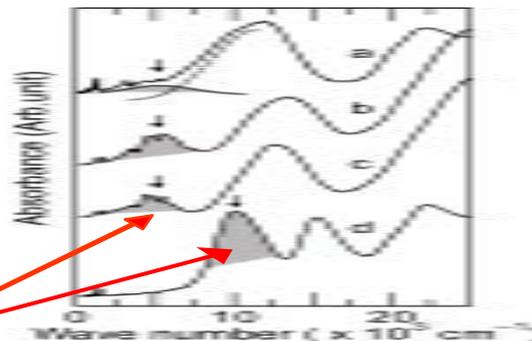
$r > 10$

ベタイン導電体(ペレット試料)

	ρ_{RT} (Ωcm)	ϵ_a (eV)	$h\nu_{CT_1}$ (10^3cm^{-1})	χ_{spin} (%)
1 	2×10^3	0.11	5.0	2.8
2 	3×10	0.10	5.0	2.5
3 	3×10	0.05	4.5	2.0
4 	$> 2 \times 10^9$	> 1	10.0	



2量体



CT band $< 5 \times 10^3\text{cm}^{-1}$
 $U_{eff} \downarrow$ by $(1 - \alpha/r^3) = 1/2 \sim 2/3$

$$\begin{aligned}
 U_{eff} &= 0.58 - 0.76 \\
 U_d &= 0.32 - 0.54 \\
 t &= 0.10 - 0.14 \\
 t^* &= 0.03 - 0.10
 \end{aligned}$$

\Rightarrow 分子 $U(1.0-1.3\text{ eV})$ の半分
 \Rightarrow 2量体の $U < U_{eff}$
 2量体内
 2量体間

Summary

1. **縮環共役ベタインラジカル**はUを減少 $U_{\text{eff}} \sim (1-\alpha/r^3)U$
 $(1-\alpha/r^3) \sim 1/2-1/3$

•有機単分子は平均自由行程が短いので、小さな U_{eff} は**バリ**
スティック伝導に不可欠 [$l_{\text{intra}} = 10-15 \text{ \AA}$ c.f. 銅の $l_{\text{el}} = 300 \text{ \AA}$]

2. **Self-complementary 2量化**は、Uを減少

$$U_{\text{dimer}} \sim (1/6 - 1/7) U$$

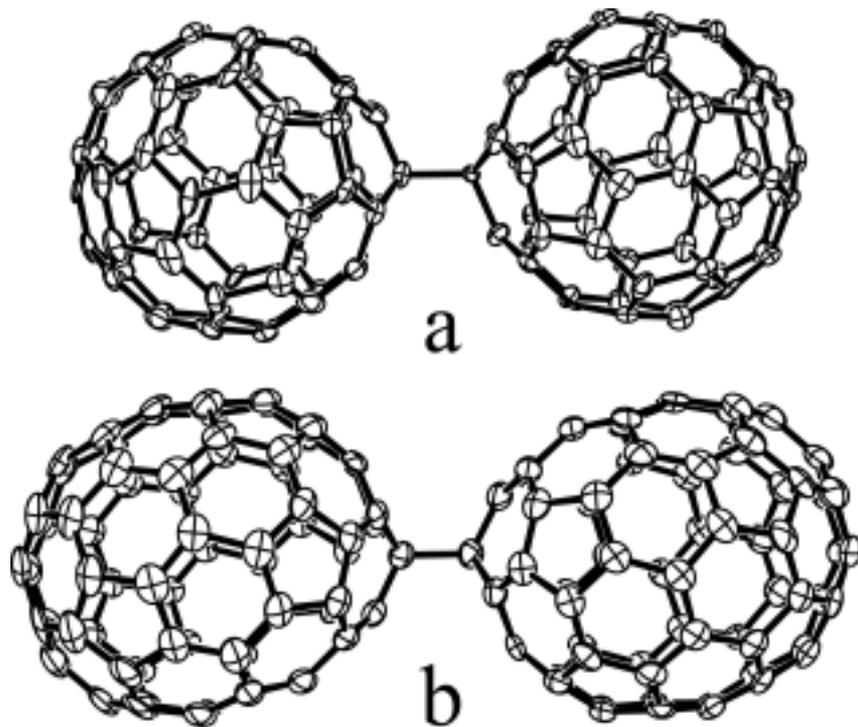
$$U_{\text{dimer}} \leq 4t^* \text{ なら 金属 } t^*: 2\text{量体間}$$

3. しかし、ラジカルの2量化は $U_{\text{dimer}} \leq 4t^*$ 以外で、キャリアーを
消失

更なる設計指針

- a) 2量体形成弱めるー 2量体間相互作用を増やす
- b) 2量体での1電子系

5. C_{60} , C_{70} , $C_{60}(CN)_2$ を用いたCT錯体の作成



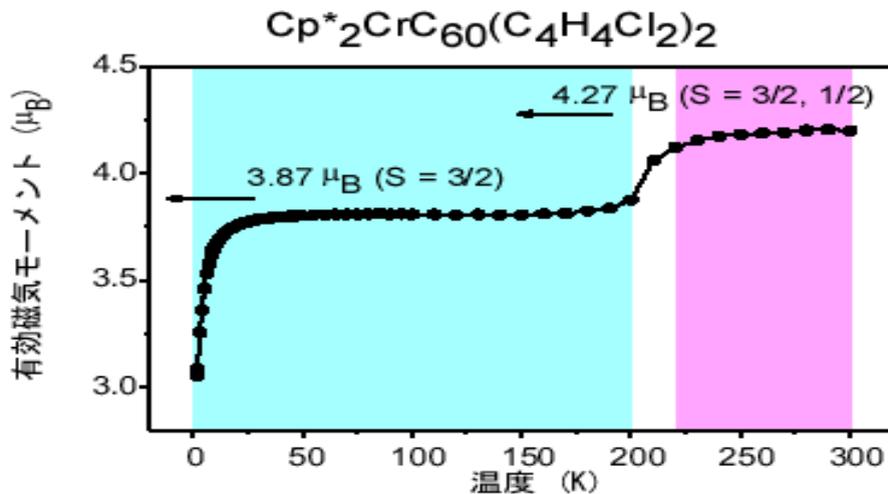
イオン性多成分錯体

単量体 - 2量体

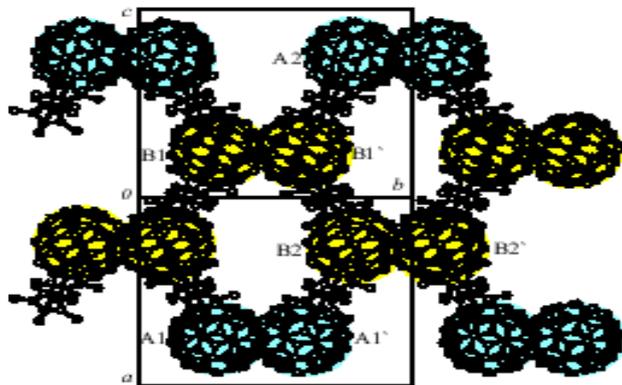
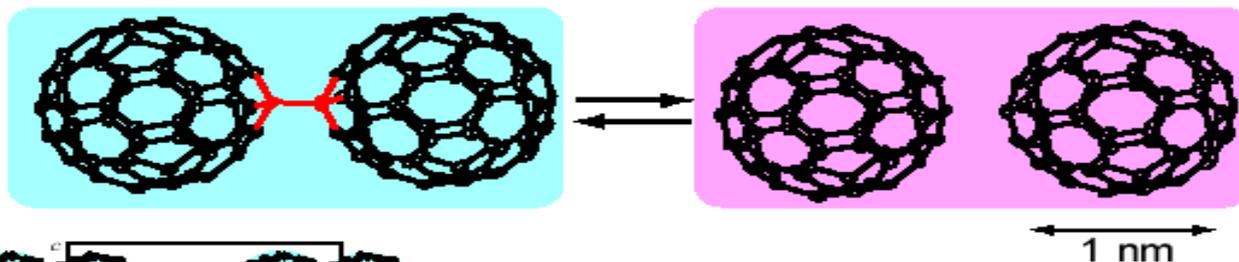
η_1 -型配位錯体

磁気相転移

サッカーボールの二量体化と磁性変化



JACS, 124,
8520-8521(2002)

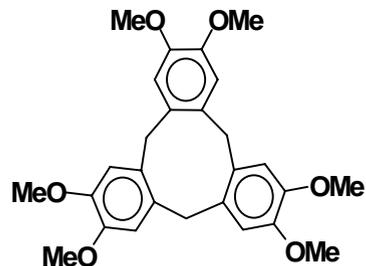
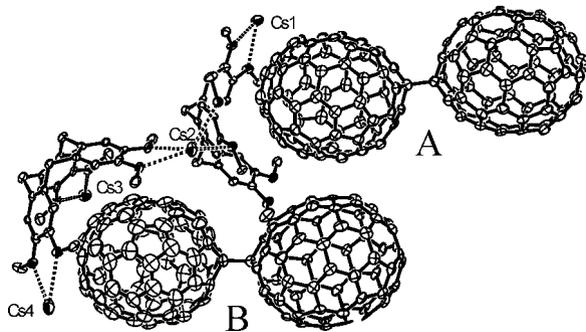


100 Kでの結晶構造

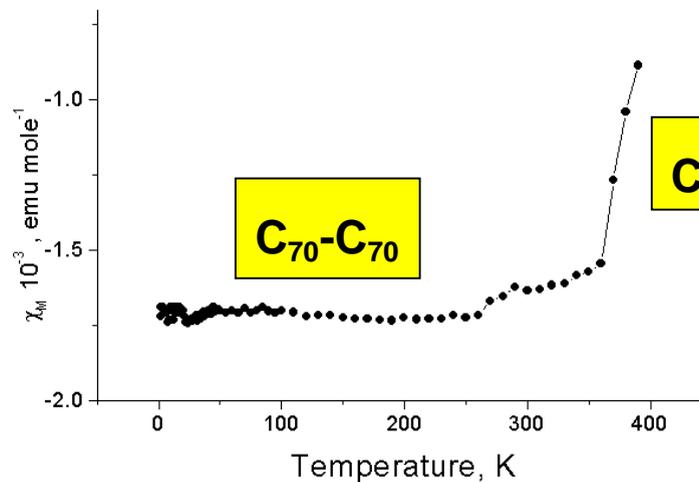
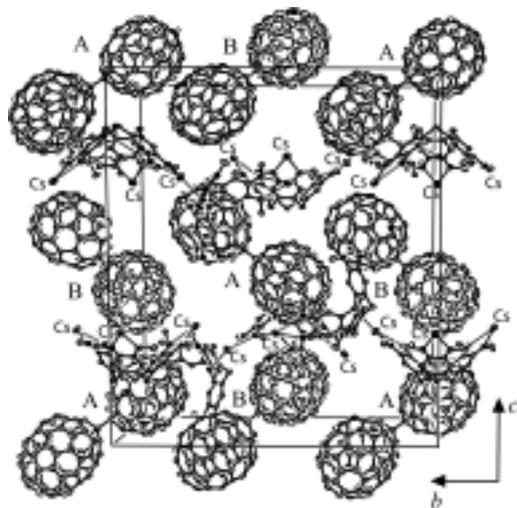
200 - 220 Kでの構造相転移
 = C_{60} 分子の二量体化
 = C_{60} 陰イオンラジカルスピンの消失
 → 磁化率の変化
 : 分子間結合の生成消滅相転移

これからの問題
 共有結合の生成消滅転移の一般性
 転移系自身の化学的安定性
 磁気メモリーの基礎としての理解

$(C_{70})_2$ in $(Cs^+)(C_{70}^-)_2CTV(DMF)_7(C_6H_6)_{0.75}$



CTV: cyclotrimeratrylene



Chem. Commun., 2002, 2548-2549

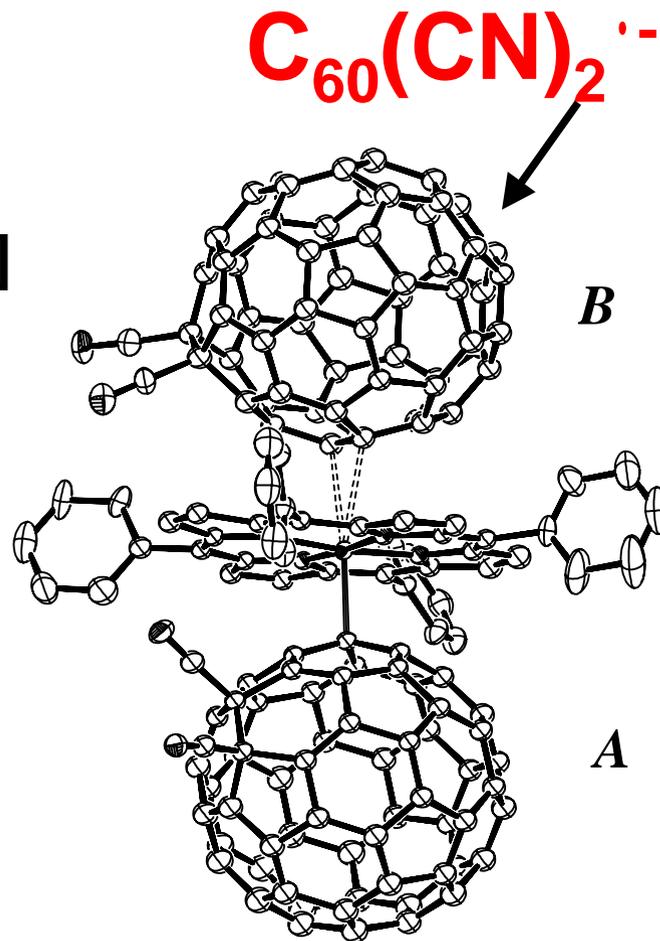
イオン性多成分錯体



η^1 -coordinated



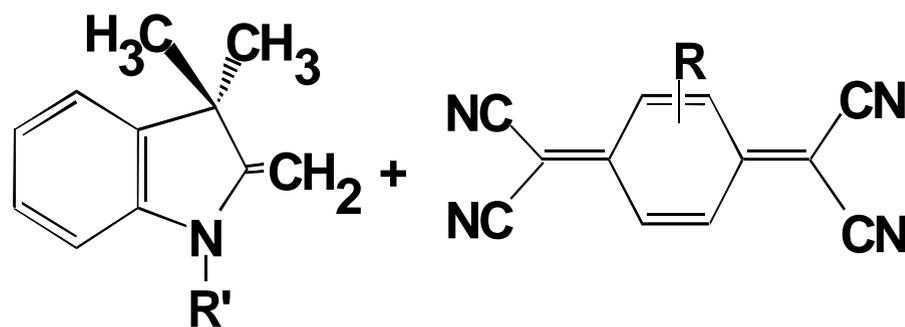
diamagnetic



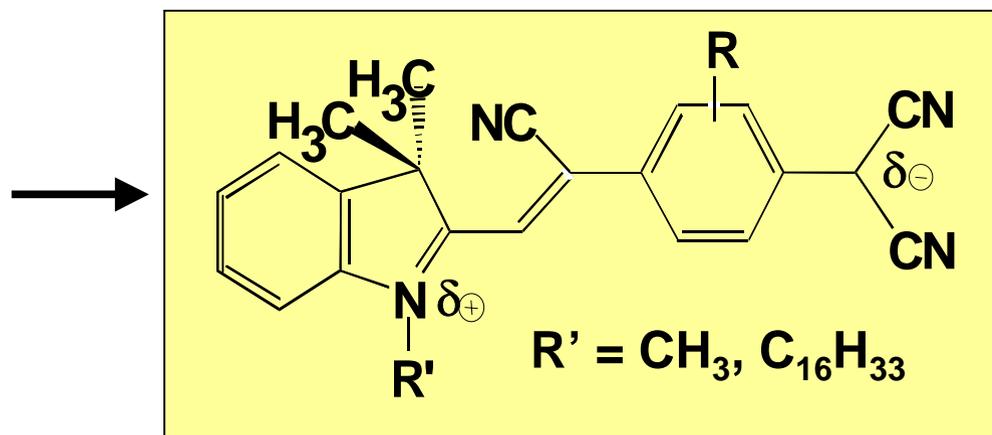
JACS 124, 7648-7649(2002)

$D^{\delta+} - \pi - A^{\delta-}$ 分子

イオン性(δ), LB 膜, SAM's ツヴィッタ - イオンの液体



$\left(\begin{array}{l} \text{R} = \text{F}_4, \text{CF}_3, \text{F}_2, \text{F}, \\ \text{H:TCNQ, Me,} \\ (\text{MeO})_2, (\text{EtO})_2 \end{array} \right)$



Ionicity(δ) estimated from *intramolecular* CT band

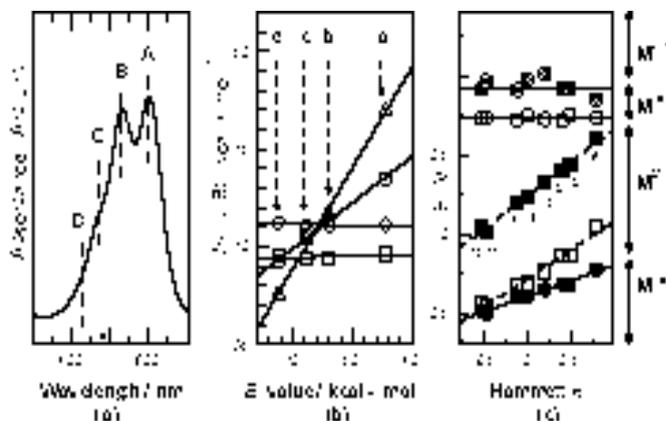


Figure 2

(a) Absorption spectrum of I CF₃ in chlorobenzene. As for peaks A-D, see text.

(b) A plot of transition energy of the peak B ($h\nu_{CT}(B)$ in kcal·mol⁻¹) of

I R (R=F₂(Δ), F₃(\circ), H(\square), (MeO)₂(\diamond)) vs. E_T value

(a: methanol, b: acetonitrile, c: acetone, d: chlorobenzene)

(c) Plot of redox potentials of compounds I R (\odot : E₁, \circ : E₂, \bullet : E₃) and

corresponding TCNQs (\blacksquare , \square) against the Hammett σ ²⁷. The chemical species

in the regions separated by solid lines are represented by

M²⁺, M¹⁺, M⁰ and M¹⁻. R = a: F₂, b: CF₃, c: F, d: F, e: H, f: Me, g: (MeO)₂, h: (EtO)₂

$$h\nu_{CT}(B \text{ band}) = aE_T + b$$

$$\Delta E = -0.21\sigma + 1.12 \text{ eV}$$

$$(I-E) = c\delta + d = -(2\delta - 1)C_1 + C_2$$

$$E_T = -I(D-A) + E(D-A) +$$

$$e^2/\epsilon r' - \Delta G' + X'$$

JACS in press

$$h\nu_{CT} = -I(D-\pi-A) + E(D-\pi-A) + (2\delta - 1)e^2/\epsilon r - (2\delta - 1)\Delta G + X$$

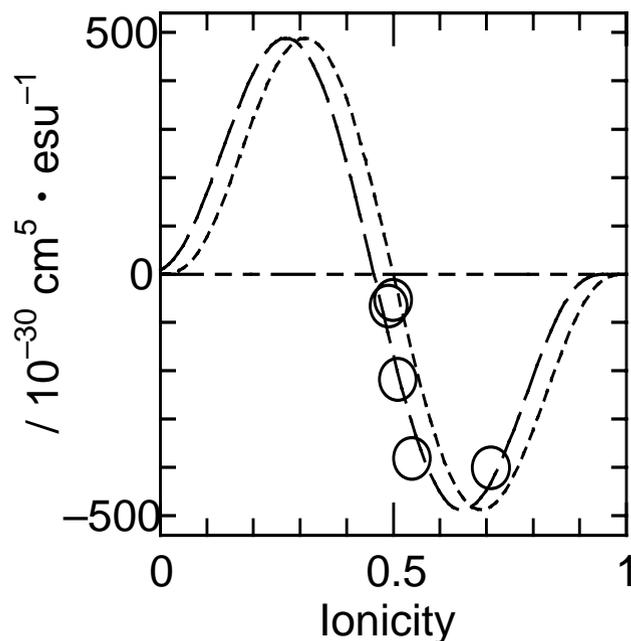
$$= (2\delta - 1)[e^2/\epsilon r - \Delta G + C_1] + (X - C_2) = aE_T + b$$

$$\delta = 1 \text{ の分子の } h\nu_{CT} = [e^2/\epsilon r - \Delta G + C_1] + (X - C_2) = a_1E_T + b_1$$

$$a/a_1 = 2\delta - 1$$

$h\nu_{CT}(B) = aE_T + b$ より イオン性 (CT量) δ を決定

	F_4	CF_3	F_2	F	H	Me	$(MeO)_2$	$(EtO)_2$
$a(x10^{-3})$	56.3	23.6	23.4	4.19	0.89	-0.75	-0.45	-0.85
δ	1.00	0.71	0.71	0.54	0.51	0.49	0.50	0.49



$$\beta \sim \mu_{ge}^2 (\mu_e - \mu_g) \sim \delta^3 (1 - \delta)^3 (1 - 2\delta)$$

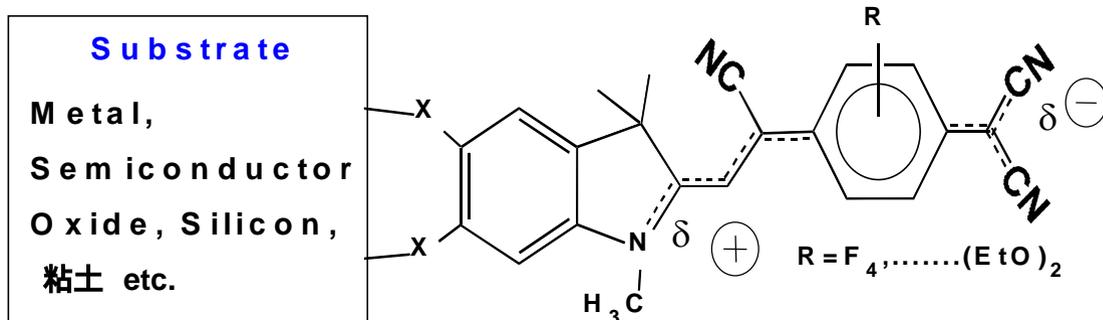
β : 2次超分子分極率

μ_{ge} : 遷移双極子能率

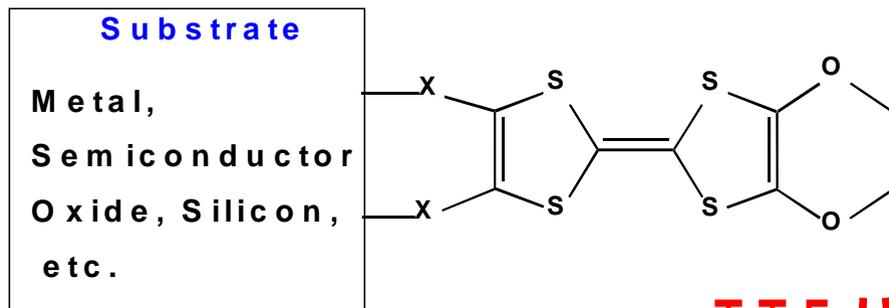
For β : $\delta = 0.25 - 0.35, 0.65 - 0.75$

有機(TTF系、ベタイン系) / 無機複合表面

表面電位・仕事関数、分子ワイヤー、CT錯体、整流作用、EL、インクジェット、LB膜、SAMs



D-p-A ハイブリッド



TTF ハイブリッド

Preparation of Q3CNQ-C₁₂H₂₄-thioacetate

