

4.1 電気抵抗率

4.1.1 ac 面内抵抗率

図 4.1 に β'' -(C5ET)₂ClO₄ の ac 面内 (結晶の長軸方向) 抵抗率の温度依存性を示した。室温での面内交流抵抗率は 0.11Ω·cm で 230K、210K に極をもつものの、188K(T_1) までほぼ一定である。 T_1 で抵抗率が大きく減少¹した後、低温に向かって増大していく。面内方向での電気抵抗率の測定は T_1 における構造相転移による結晶の破損を抑えるためにアピエゾン N で単結晶を包んだ温度依存性を測定した。そのため、図 4.1 のアピエゾンコートした単結晶のデータは加圧下におけるデータである。この加圧の程度は 0.1kbar 程度である。後述の様に磁化率はアピエゾンの有無によらず T_1 で不連続に変化するのに対して、面内方向の電気抵抗率はアピエゾンコートによりその振る舞いに変化することがわかった。図 4.1 のアピエゾン無しでのデータでは $T = 187\text{K}$ まで測定できた。この温度 $T = 187\text{K}$ は、後述の磁化率の変化、構造相転移点 $T_1 = 188\text{K}$ と一致する。また、図 4.1 でアピエゾンコートなしの単結晶のデータでは $T = 236\text{K}(T_2)$ で抵抗率がわずかだが変化している。誘電率測定にでも、この $T = 236\text{K}$ での異常を観測している²。アピエゾンコートは β'' -(C5ET)₂ClO₄ の単結晶の $T = 188\text{K}$ 構造相転移を和らげるために行なったが、それにより $T = 236\text{K}$ における相転移を隠してしまった。

¹抵抗率が $\frac{1}{10}$ になった。

²誘電率の結果の項目を参照

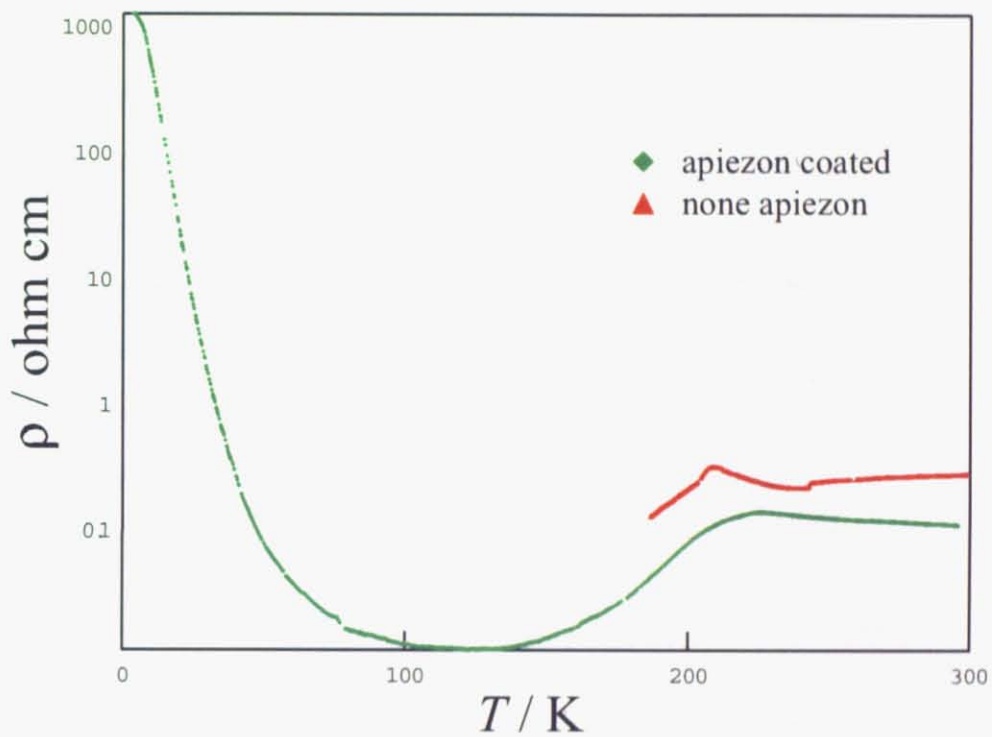


図 4.1: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の面内抵抗率

アピエゾン N でコーティングした単結晶では構造相転移による
電気抵抗率の不連続な変化が観測されなかった。

アピエゾンなしでの測定では構造転移により結晶が破損し
 $T = 187\text{K}$ までしか測定できなかった。

4.1.2 ac 面間抵抗率

当研究室では従来、異方的な電気抵抗の測定は測定していなかった。面間方向の誘電率を測定しているのので、同じ面間方向の電気抵抗率の測定を行なうことが求められ今回その測定に成功した。その結果を図4.2に示した。面間の室温での抵抗率は $\sim 10^3 \Omega\text{cm}$ で室温の $\sim 10^{-1} \Omega\text{cm}$ と 10^4 程度の大きな異方性が見られた。面内抵抗率と面間抵抗率では温度依存性に大きな違いがあった。面内抵抗率では220K以下で抵抗率が減少する傾向を示すのに対して、面間抵抗率は極大値を示しながらも大きな減少を示さないブロードな振舞いであった。さらに大きな違いは構造相転移近傍で面間抵抗率は不連続的に転移する。図4.3に室温での抵抗率で規格化して面間抵抗率と面内抵抗率を比較した。その結果両者の振舞いは180K付近では異なるが構造相転移による抵抗率の変化分は90%となり両者で共通していることが分かった。

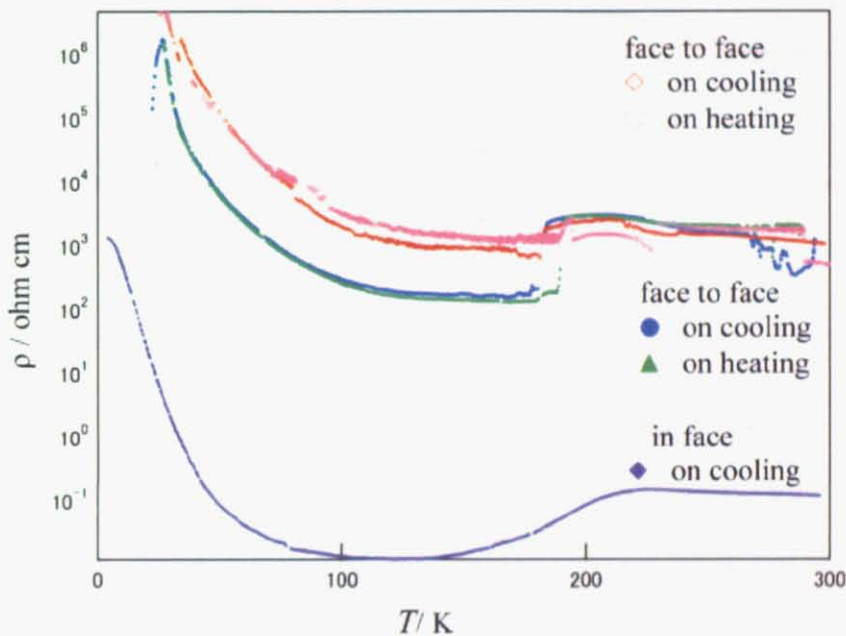


図 4.2: $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の面間と面内抵抗率

面間方向の抵抗率 (face to face) と面内方向の抵抗率 (in face) を比較した。面間方向の測定でも面内での測定と同様に構造相転移点 T_1 を無事に越えられないこともある。

図には成功した場合と失敗の場合を示してある。

面間方向の抵抗率の測定はアピエゾンコートなしで行なった。

その結果、図のように構造相転移点 T_1 で不連続的に抵抗率が変化した。

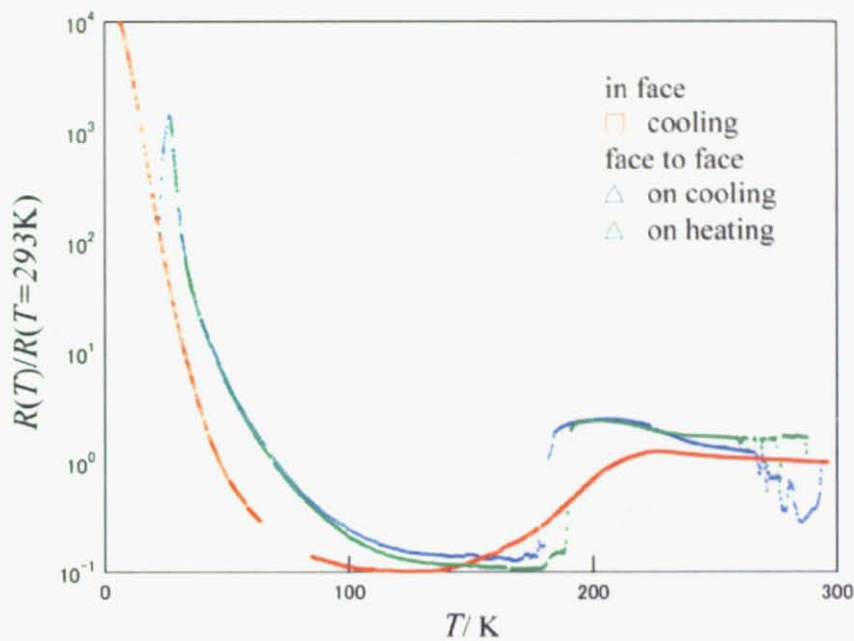


図 4.3: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の面間と面間規格化抵抗率

面間方向抵抗率 (face to face) の測定成功したときのデータと
面内方向 (in face) のデータを規格化して比較した。

構造相転移点 T_1 での挙動が異なることは明らかである。
また $T > T_1$ においても振舞いが大きく異なることが分かった。

4.1.3 電気抵抗率のまとめ

面内方向では T_1 の構造相転移により結晶の破損を抑えるためにアピエゾン N で単結晶をコーティングしたため、測定されたデータは加圧下のデータである。アピエゾン無しでは構造相転移により $T < T_1$ における抵抗率の値をうまく測定できない。ac 面間方向の電気抵抗率を測定した結果、面間方向では構造相転移点で不連続に抵抗率が変化することがわかった。面内方向抵抗率が構造相転移点で突如測定できなくなることより、面間方向同様に面内方向でも不連続に抵抗率が変化することが示唆された。

4.2 磁化率

4.2.1 β'' -(C5ET)₂ClO₄ の磁化率

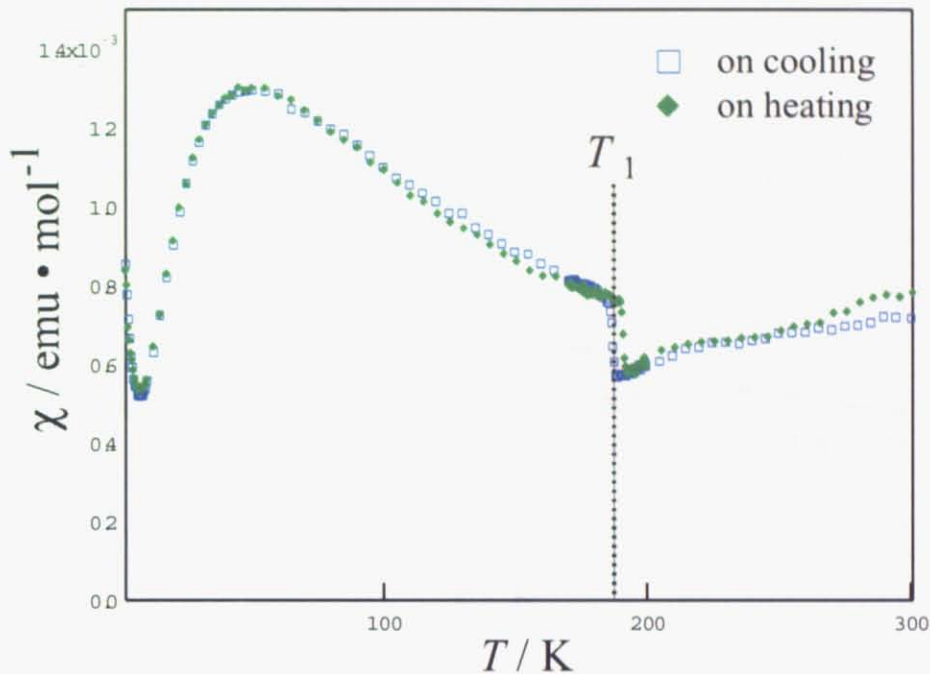


図 4.4: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の磁化率の温度依存性

β'' -(C5ET)₂ClO₄ の磁化率の温度依存性を冷却と昇温の両方の場合を示した。
 T_1 でヒステリシスがあることが分かった。

図 4.4 に β'' -(C5ET)₂ClO₄ の磁化率の温度依存性を示した。 $T_1=188\text{K}$ での転移し、この T_1 より低温側では 2次元 Heisenberg model の 0.50 倍で最適化できる。また、この転移がリバーシブルであること図 4.4 より分かった。この磁化率の温度依存性がアピエゾン N でコーティングされた単結晶でも同じように観測されるかどうか検討した。またこの磁化率の挙動は β'' -(C5ET)₂ClO₄ に独特であるかどうかを電気抵抗率の挙動が似ている β' -(C5ET)₂ReO₄ の磁化率と比較して検討した。

4.2.2 β'' -(C5ET)₂ClO₄ の磁化率の最適化

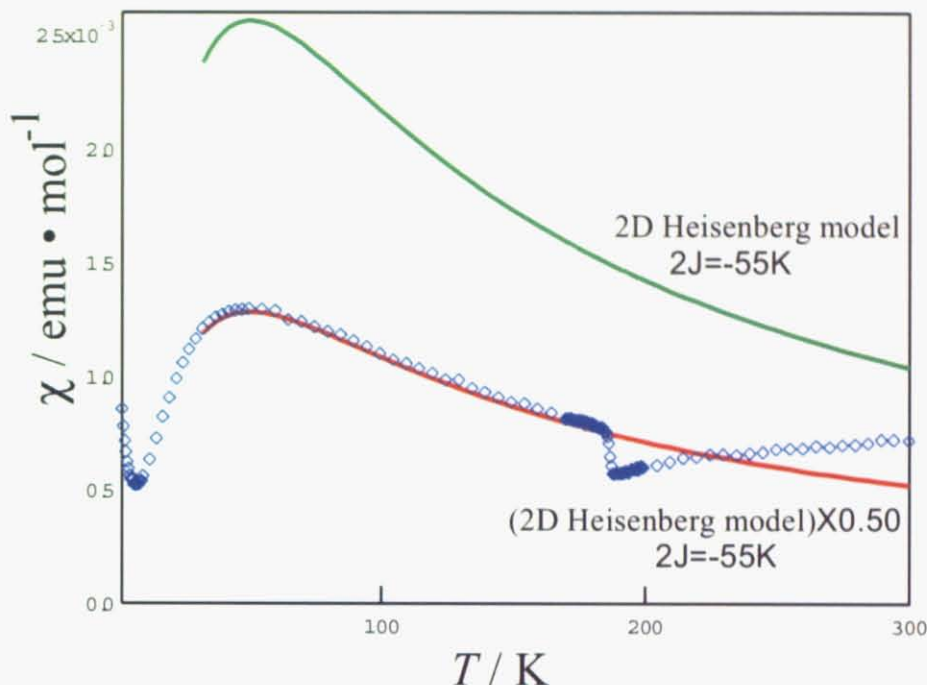


図 4.5: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の磁化率の最適化

β'' -(C5ET)₂ClO₄ の磁化率は室温では $7.5 \times 10^{-4} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ で、188K までは徐々に減少し、188K で急増しその温度以下では Heisenberg model 相に転移する。ただし、ここでは 0.51 倍の Heisenberg model³ ($2J = -55\text{K}$) の 0.5 倍でフィッティングした。

$$\chi = 0.50 \times \chi_{2\text{DHM}} \quad (4.1)$$

ただし、 $\chi_{2\text{DHM}}$ で 2次元 Heisenberg model は次の式 (4.4) を用いた。(J は交換相互作用、T は絶対温度)

$$\chi_{2\text{DHM}} = \frac{0.75 \times 0.375 \times 4}{T} \times \left[3 + \frac{3}{(T/J)} + \frac{1.5001}{(T/J)^2} + \frac{0.4999}{(T/J)^3} + \frac{0.0471}{(T/J)^4} - \frac{0.0453}{(T/J)^5} + \frac{0.00017797}{(T/J)^6} \right]^{-1} \quad (4.2)$$

ただし、式 (4.2) では $J = 2J$ である。

β'' -(C5ET)₂ClO₄ の磁化率はこの相転移と構造との関係を明らかにするため格子定数の温度依存性と構造転移前後の結晶構造を調べた。

³M.E.Lines, *J.Phys.chem.Solid*, 31, 101(1970)

4.2.3 磁化率のアピエゾンコートでの変化

電気抵抗率はアピエゾン N で単結晶を覆えば構造相転移を抑えることが出来た。アピエゾンコートによる磁化率の振舞いの変化を調べた。図 4.6 にアピエゾンコートをした単結晶の磁化率、アピエゾンコートのない磁化率の温度依存性を示した。アピエゾンでコーティングされた単結晶では電気抵抗率同様に、 $T_1=188\text{K}$ における総転移が緩やかになっていることが分かった。アピエゾンによる加圧効果により β'' -(C5ET) $_2$ ClO $_4$ の相転移は影響を大きく受けることが明らかになった。

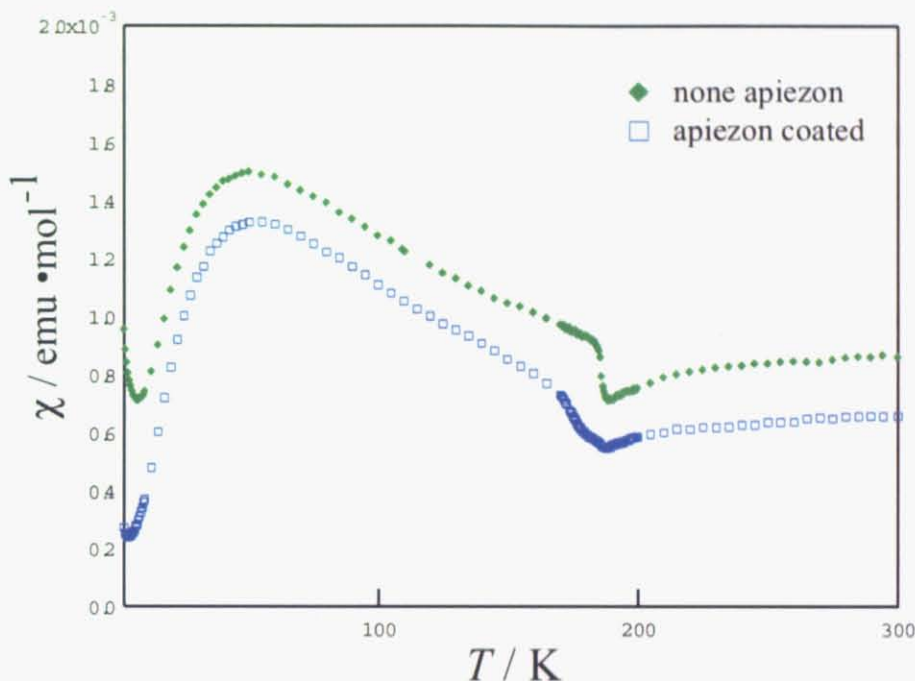


図 4.6: β'' -(C5ET) $_2$ ClO $_4$ の静磁化率

同じ単結晶で、アピエゾン N のコーティングしない場合とコーティングした場合を測定した。アピエゾン N でコーティングした場合、 T_1 での相転移が緩やかな曲線に変化している。アピエゾン N による加圧により β'' -(C5ET) $_2$ ClO $_4$ の相転移が緩和されている。

4.2.4 β' -(C5ET)₂ReO₄ 塩との比較

図 2.7 より β'' -(C5ET)₂ClO₄ と同じ物性が期待できる β'' -(C5ET)₂ReO₄⁴ についても同様に磁化率の測定を行った。 β'' -(C5ET)₂ReO₄ の磁化率の相転移は室温付近だと見込み、磁化率は $T = 320\text{K}$ より測定を開始した。その結果、室温での磁化率は $1.22 \times 10^{-3} \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ で 280K と 55K でピークをもち 20K 以下では格子欠陥などによる Curie 不純物磁化率による磁化率の急増が見られた。室温付近および $T = 320\text{K}$ から 2.5K までの間に β'' -(C5ET)₂ClO₄ で観測したような相転移は観測できなかった。このため β'' -(C5ET)₂ClO₄ における構造相転移はこの物質特有の性質であることが分かった。このことをより定量的に証明するため β'' -(C5ET)₂ReO₄ の磁化率を $70\text{K} < T < 200\text{K}$ の領域で β'' -(C5ET)₂ClO₄ のように 2 次元 Heisenberg model 的なのでこの領域で強制的なフィッティングを行いその結果を表 4.1 に示した。その結果 β'' -(C5ET)₂ClO₄ と同様な 2 次元 Heisenberg model を定数倍だけではフィッティングできないことが明らかになった。定量的にこれを示すため 2 次元 Heisenberg model を定数 C_1 倍し、新たに追加項の定数 C_2 を用意した (式 (4.3))。

$$\chi = C_1 \times \chi_{2\text{DHM}} + C_2 \quad (4.3)$$

ただし、 $\chi_{2\text{DHM}}$ で 2 次元 Heisenberg model は次の式 (4.4) を用いた。(J は交換相互作用、 T は絶対温度

$$\chi_{2\text{DHM}} = \frac{0.75 \times 0.375 \times 4}{T} \times \left[3 + \frac{3}{(T/J)} + \frac{1.5001}{(T/J)^2} + \frac{0.4999}{(T/J)^3} + \frac{0.0471}{(T/J)^4} - \frac{0.0453}{(T/J)^5} + \frac{0.00017797}{(T/J)^6} \right]^{-1} \quad (4.4)$$

この計算の結果を表 4.2 に示したとおりである。 β'' -(C5ET)₂ClO₄ では 0.5 倍の 2 次元 Heisenberg model で最適化できるが β'' -(C5ET)₂ReO₄ では 2 次元 Heisenberg model で最適化出来ない。 β'' -(C5ET)₂ClO₄ の T_1 における磁化率の急増は ClO₄ 塩特有であることが分かった。

表 4.1: β'' -(C5ET)₂ClO₄ と β'' -(C5ET)₂ReO₄ 塩の最適化

	ReO ₄	ClO ₄
J	-55K	-55K
C_1	0.119	0.50
$C_2/\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.00119	0

⁴ β'' -(C5ET)₂ReO₄ の構造は本研究で β'' と決めた。

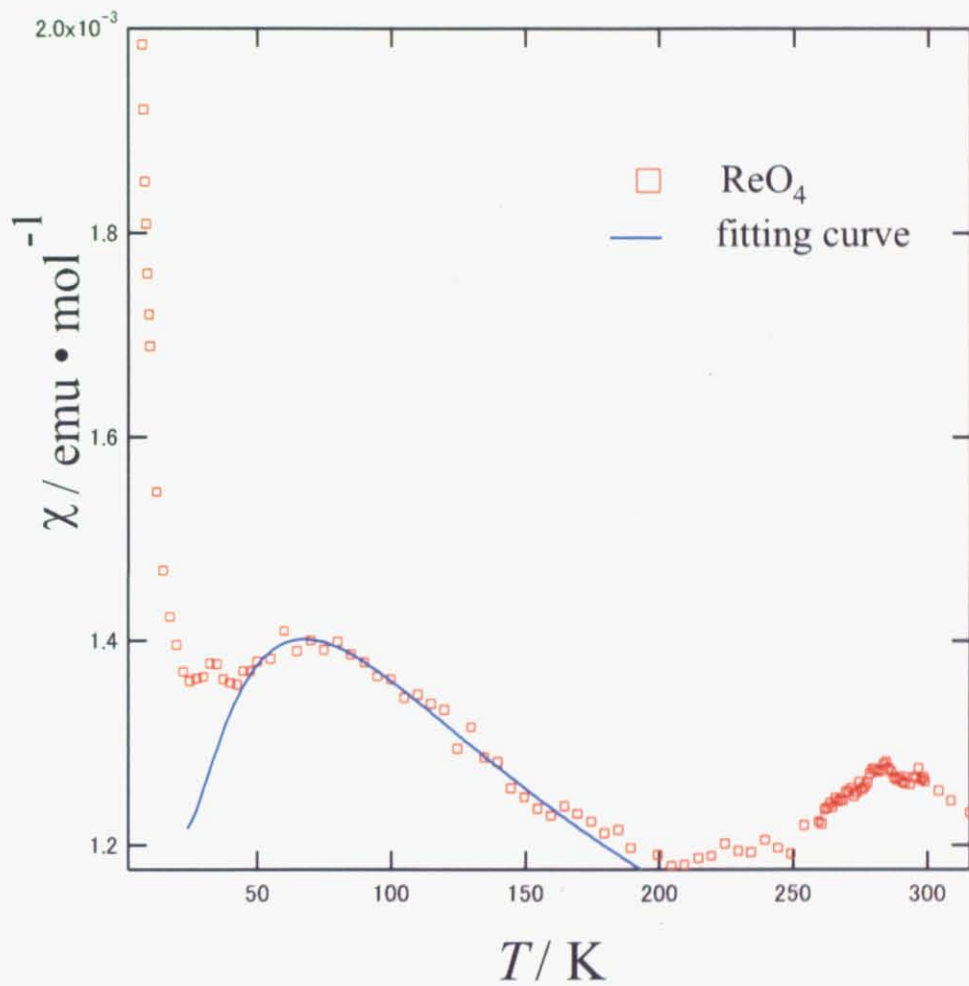


図 4.7: $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ReO}_4$ の磁化率の最適化
47K から 150K の温度範囲最適化を行った。

4.2.5 β'' -(C5ET)₂ReO₄ 塩との Curie-Weiss 則による比較

β'' -(C5ET)₂ClO₄ と β'' -(C5ET)₂ReO₄ の低温領域 (≒ 10K) での磁化率を Curie-Weiss の法則により評価した。Curie-Weiss の法則によると磁化率 χ と絶対温度 T は次の関係にある。

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (4.5)$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C} \quad (4.6)$$

式(4.6)を元に Curie 定数 C と Weiss 温度 θ 決定しそれぞれの不純物磁性を評価した。表 4.2 より不純物の割合は β'' -(C5ET)₂ReO₄ では全体の 4.4% β'' -(C5ET)₂ClO₄ では 1.3% であることが分かった⁵。

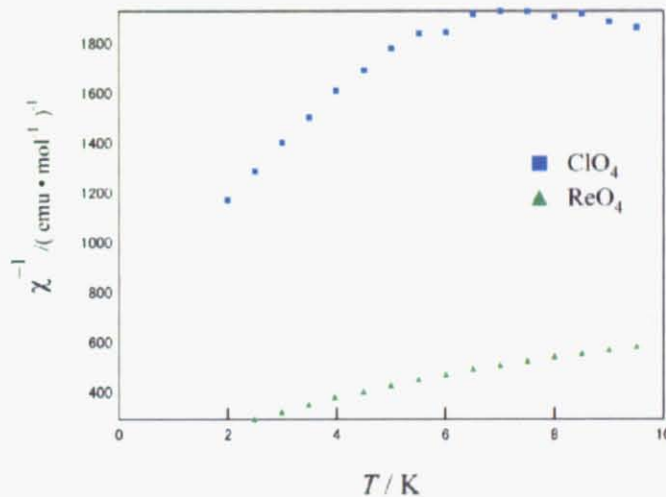


図 4.8: ClO₄ 塩と ReO₄ 塩の $\frac{1}{\chi}$ - T プロット

表 4.2: ClO₄ 塩と ReO₄ 塩の Curie-Weiss 則による比較

	ReO ₄	ClO ₄
Curie 定数	1.65×10^{-2}	4.82×10^{-3}
Weiss 温度	-2.27K	-3.64K
温度範囲	2.5K から 3.9K	2.0K から 5.0K

⁵(不純物の割合): $\frac{(\text{Curie 定数})}{0.375}$

4.3 結晶構造解析とバンド構造

4.3.1 β'' -(C5ET)₂ClO₄ の結晶およびバンド構造

この β'' -(C5ET)₂ClO₄ における $T_1=188\text{K}$ と $T_2=236\text{K}$ の 2 つの相転移が構造転移を伴うものか明らかにするため X 線回折測定により格子定数の温度依存性を測定と相転移点 ($T=188\text{K}$) 前後での結晶およびバンド構造を調べた。比較のために測定を β'' -(C5ET)₂ReO₄ にも行い、この塩の結晶構造の同定と格子定数の温度依存性、バンド構造を調べた。図 4.9 β'' -(C5ET)₂ClO₄ の格子定数の温度依存性を示した。格子定数の変化より β'' -(C5ET)₂ClO₄ は 185K から 175K で b, c, a, β, γ に変化があり構造転移を有することが示唆された。 β'' -(C5ET)₂ClO₄ の構造相転移温度が磁化率の急増、および、面間抵抗率の急減で観測された $T_1 = 188\text{K}$ と一致しなかったのは設定温度とサンプルの感じている温度の差が原因と考えられる。温度を補正して再度実験する必要がある。しかし、構造相転移が存在するのは明らかになった。この相転移前後の構造を明らかにするために 293K と 100K における結晶構造解析を行い結晶学的データ、ドナー配列、バンド構造をそれぞれ、表 4.3、図 4.10, 4.11 に示した。100K におけるデータは構造相転移後なのでデータ収集はきわめて困難であったが IP を用いて収集時間を短縮したところ R 値は 10% に収まった。 β'' -(C5ET)₂ClO₄ は二次元層状構造を持ち C5ET のドナー層と ClO₄⁻¹ のアニオン絶縁層が交互に積み重なる。ドナー配列は図 4.10 のとおり、分子面の横 0[rad] の p1 方向斜め $\frac{\pi}{6}$ の q 方向、 $\frac{\pi}{3}$ の r 方向の 3 方向に相互作用が存在する。一番大きな移動積分は q2, q1 の $\frac{\pi}{6}$ 方向で通常の β'' 型 ET 塩では $\frac{\pi}{3}$ 方向が最大であることよりこの相互作用が C5ET 特有であると分かった。この塩は $T \approx 188\text{K}$ で構造相転移を起こし 293K での単位格子を $(a \times b \times c)$ とすれば 100K では $(2a \times b \times c)$ が単位格子となり単位胞の体積も二倍になるため単位格子あたりのドナー分子数も 293K での 2 つから 4 つとなった。図 4.10, 4.11 の移動積分を比較すると 293K では大きな二量化は見られないが 100K では r3 が大きく二量化してペアを作り、次に相互作用の大きな q2 が別のペアを形成している。293K の空間群はアニオンの温度因子の収まる P $\bar{1}$ で四面体型アニオン ClO₄⁻¹ が無秩序となっているが、100K では秩序化する。分子間のクーロン相互作用 V を無視した強結合近似の $\frac{3}{4}$ 充填バンド構造は、図 4.10、図 4.11 に示したように 293K では c 方向に分散を持つ擬一次元的なバンド構造をもつが、100K では Fermi 面が見られずナローギャップ半導体であり、この温度付近で抵抗率も上昇する。

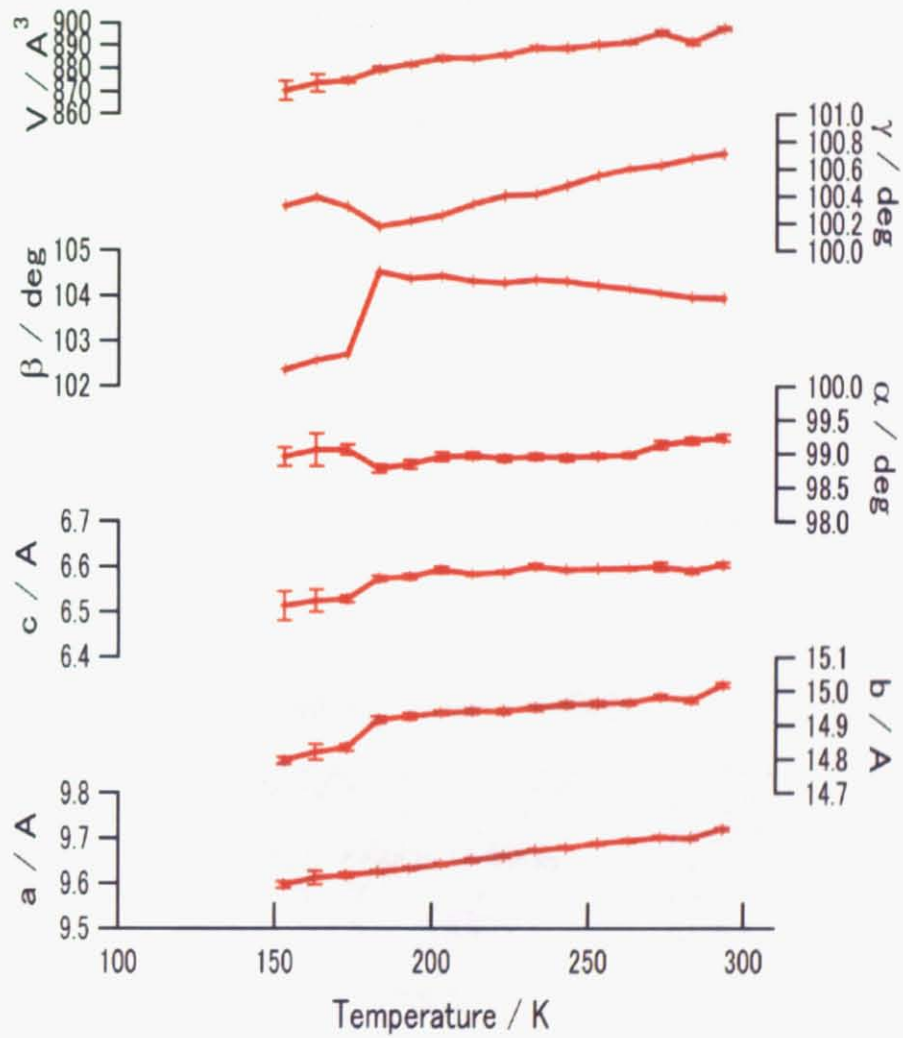


図 4.9: $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の格子定数の温度依存性

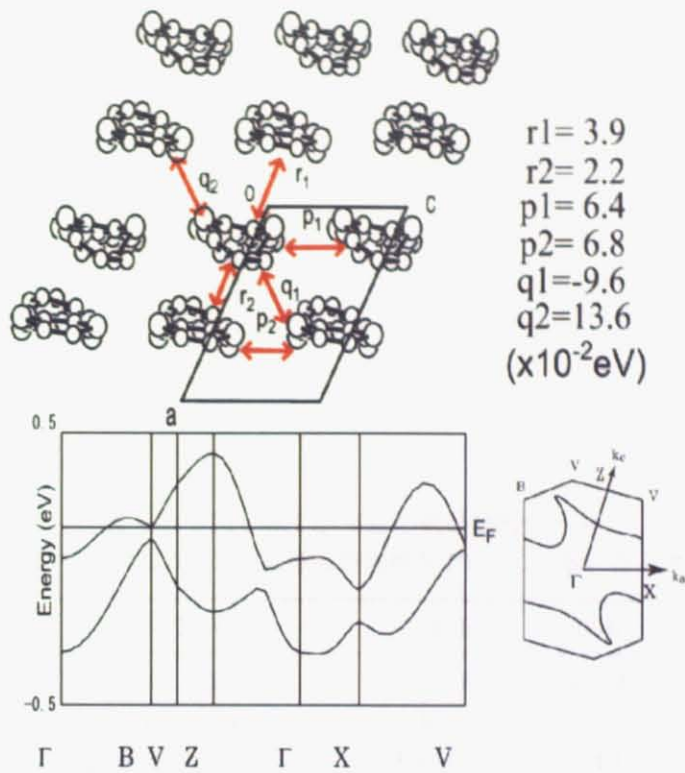


図 4.10: $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の室温でのバンド構造と移動積分

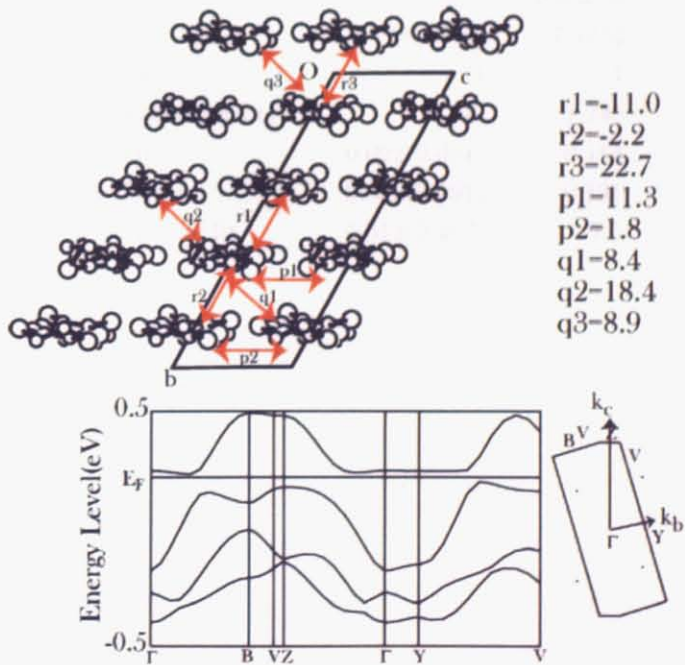


図 4.11: $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の 100K でのバンド構造と移動積分

ここでの b 軸は二倍周期の a 軸。
 移動積分は 10^{-2}eV 単位で表わしてある。

表 4.3: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の結晶学的データ
 T = 293K のデータのカッコ内の値は空間群を P1 として解いたときのデータ

β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄	293K	100K
Formula weight	948.89	948.89
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P $\bar{1}$ (P1)	P $\bar{1}$
a/Å	9.754(3)	14.724(6)
b/Å	15.048(4)	19.072(6)
c/Å	6.611(2)	6.52(2)
α /°	99.130(5)	102.3(2)
β /°	103.891(5)	98.8(2)
γ /°	100.805(5)	100.2(5)
V/Å ³	903.9(4)	1726(5)
Z value	1	1
calculated density	1.743	1.743
R factor	0.092(0.091)	0.114
Rw factor	0.092(0.091)	0.131
goodness of fit	0.512(0.467)	7.5

4.3.2 β'' -(C5ET)₂ReO₄ の結晶構造およびバンド構造

β'' -(C5ET)₂ReO₄ は β'' -(C5ET)₂ClO₄ と電気抵抗率が類似した温度依存性を持っている。(C5ET)₂ReO₄ の抵抗率は室温付近の温度領域ではほぼ一定の値を持っており、270K 近傍で緩やかに減少する。この緩やかな減少は β'' -(C5ET)₂ClO₄ の抵抗率の T_1 における緩やかな減少と同じ減少だと考えられる。また、 β'' -(C5ET)₂ClO₄ 同様アピエゾン N をコーティングしたため加圧状態にあるため緩やかに抵抗率が減少したと考えられる。図 4.12 に β'' -(C5ET)₂ReO₄ の格子定数の温度依存性を示した。 β'' -(C5ET)₂ReO₄ の相転移前後の、293K と 273K における結晶学的データ、ドナー配列、バンド構造を表 4.4、図 4.13,4.14 に示した。293K での R 値より空間群は $P\bar{1}$ で ReO_4^{-1} が無秩序状態にある。 ClO_4^{-1} と同じ四面体アニオンの C5ET 塩であるがドナー配列は多少異なり r が大きく二量体を作るが、 $0[\text{rad}], \frac{\pi}{6}, \frac{\pi}{3}$ の 3 方向に相互作用を持ち β'' 型配列に一番近い。図 4.12 に示したように 280K 付近で構造相転移し、273K ではドナー配列は 293K のものと異なり、 q_2 が一番大きく r_1 方向の二量化はほぼなくなるのが分かった。このように、同じ四面体アニオン塩でありながら ReO_4 塩は ClO_4 塩と分子間相互作用が大きく異なることが明らかになった。

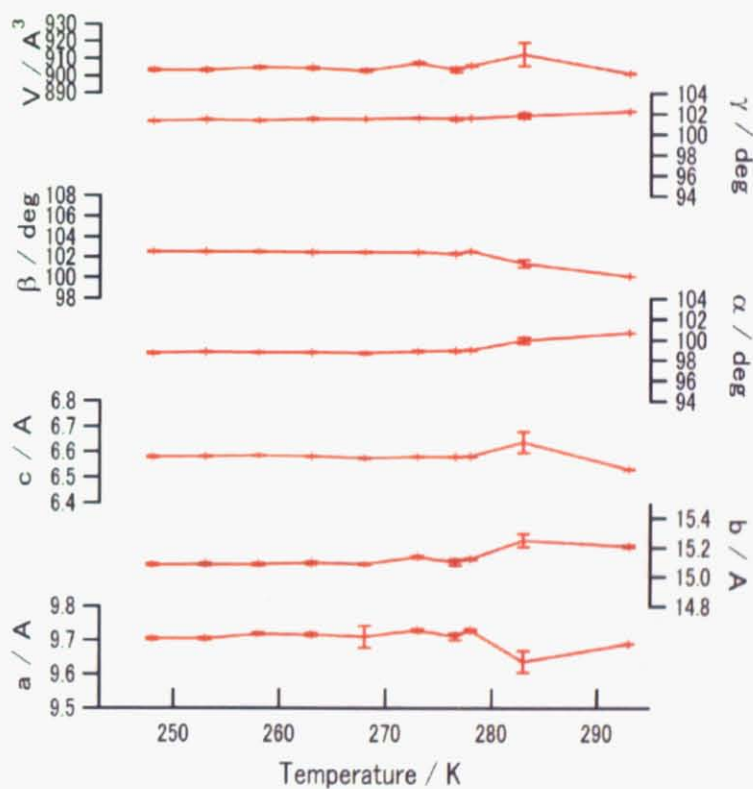


図 4.12: β'' -(C5ET)₂ReO₄ の格子定数の温度依存性

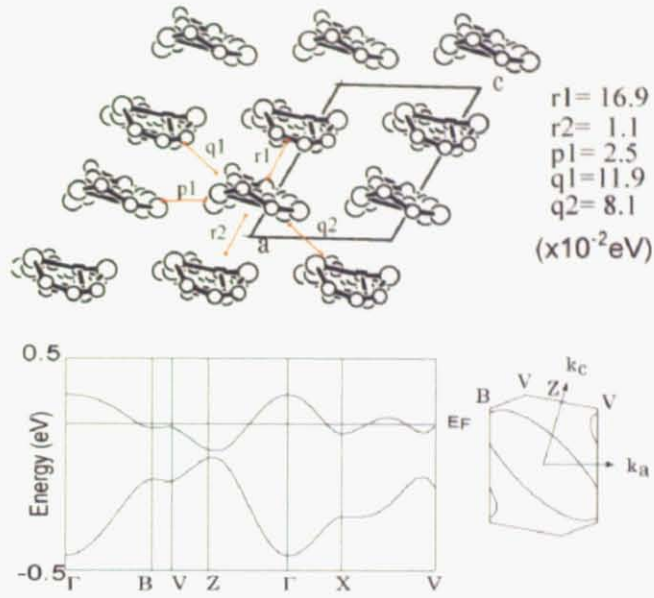


図 4.13: $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ReO}_4$ の室温でのバンド構造と移動積分

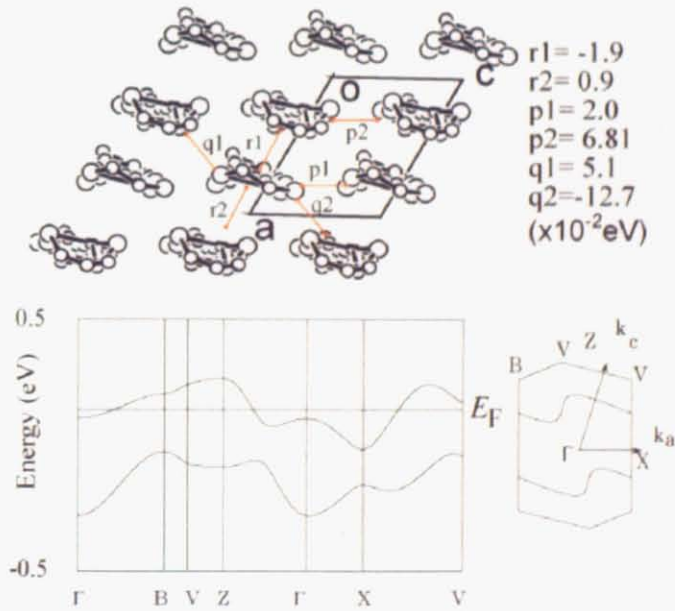


図 4.14: $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ReO}_4$ の 273K でのバンド構造と移動積分

表 4.4: β'' -(C5ET)₂ReO₄ の結晶学的データ
 T = 293K のデータのカッコ内の値は空間群を P1 として解いたときのデータ

β'' -(C5ET) ₂ ReO ₄	293K	273K
Formula weight	1099.64	1099.64
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P $\bar{1}$ (P1)	P $\bar{1}$
a/Å	9.736(4)	9.710(9)
b/Å	15.279(4)	15.10(2)
c/Å	6.555(2)	6.580(4)
α /°	100.68(5)	98.93(7)
β /°	100.09(3)	102.32(6)
γ /°	102.12(3)	101.5(1)
V/Å ³	913.2(6)	904(2)
Z value	1	1
calculated density	1.999	1.999
R factor	0.091(0.141)	0.168
Rw factor	0.064(0.141)	0.182
goodness of fit	5.050(3.716)	3.876

4.4 ラマン分光★反射率

β'' -(C5ET)₂ClO₄ の電荷秩序状態を調べるためラマン分光および反射率を測定した。ラマンは励起光依存性を考慮して二種類の波長の光で測定した。また、反射率は β'' -(C5ET)₂ClO₄ のバンド計算で重なり積分の最も大きい方向 (\parallel max) とそれに垂直な反射が小さい方向 (\perp max) ならびに a 軸、 c 軸方向で測定した。

図 4.15 に β'' -(C5ET)₂ClO₄ の 290K から 10K のラマンスペクトルを示した。室温では 1465cm⁻¹ にブロードなピーク ν_2 (~0.7) を持ちその肩の 1400cm⁻¹ にさらにブロードなピークをもつ。これは θ -ET₂RbZn(SCN)₄ と同じくドナー分子の価数が (+0.7,+0.3) と電荷分離した状態を示す。 β'' -(C5ET)₂ClO₄ の室温での面内抵抗率は 0.1 Ω cm で 220K までほぼ一定の値を保ちこの電荷分離 (~+0.7, ~+0.3) しながら遍歴性をもつ。そして T₂ 以下で面内抵抗率は減少するが、ラマン分光では 1400cm⁻¹ のブロードなピークは磁化率の相転移点に向けて減少した。そして構造相転移点 (T₁) 以下 180K で 1490cm⁻¹ (ν_2 (+0.5)), 1465cm⁻¹ (ν_3 (+0.5)+ ν_2 (+0.7)), 1454cm⁻¹ (ν_3 (+0.7)) が観測され電荷分離ペア (+0.7,+0.3) のほかに (+0.5,+0.5) のペアが出現する。したがって T₁ 以下の二倍周期格子中には存在する 2 つのペア (+0.7,+0.3) と (+0.5,+0.5) である。この +0.5 は図 4.16 より決定した。4.16 によれば β'' -(C5ET)₂ClO₄ の電荷に敏感なスペクトル ν_2 は T=190K までは 1465cm⁻¹ の ν_2 (0.7) のみだったが、構造相転移後の T=180K では 1490cm⁻¹ に ν_2 (0.5) が観測された。この 1490cm⁻¹ の帰属は図 4.16 の β' -(C5ET)₂PF₆ という二量化した Mott 絶縁体のスペクトルから行なった。図 4.11 より最大の分子間相互作用を持つ r3 が局在性で次に大きい q2 ペアが (+0.7,+0.3) の電荷分離ペアだと考えられる。r3 ペアは局在性で q2 ペアが遍歴性であり、それらが c 軸に並んでストライプ状の縞模様を作っている。そして、結晶中の半分の分子が局在性、残りの半分が遍歴性を持つため磁化率は 0.5 倍の Heisenberg model で最適化され、抵抗率は 220K から 100K まで遍歴性を保つ遍歴・局在共存電子系であることが分かった。このことより 100K での単位格子中の 4 分子の価数は (+0.7,+0.3,+0.5,+0.5) なので、本来図 4.11 では 4 分子独立の空間群 P1 で解かねばならない。しかし、ここでは、P1 で解けなかったので温度因子の差の大きな原子の温度因子を抑えて強制的に P $\bar{1}$ で構造を解いた⁶。一方図 4.17 の反射 (\parallel max 方向) は T=190K 以下では低波数で光学伝導度が増加し抵抗率の減少との一致を示唆している。しかし、遠赤外領域にスペクトルのピークがある可能性があるので T < 190K で遍歴性があると言い切れない。また図 4.18 に示した反射 (\perp max 方向) は温度降下において変化はなく光学伝導度の異方性が明らかになった。さらに図 4.18 に示したように \perp max 方向では 5000cm⁻¹ 付近に 180K 以下でブロードなピークが現れた。これは電荷移動バンドと帰属され電荷分離したペアが 2 列存在しなければならないことを示唆する。つまり構造相転移後では電荷分離相には短距離秩序があることが分かった。このように同じ平面内に局在性と遍歴性がストライプ状に共存する例は珍しく、分子性導体では初めての例である考えられる。

⁶ 遍歴性ペア (+0.7,+0.3) は揺らいでいるため区別がつかなかった。そのため二倍周期の単位格子に含まれる 4 分子 (+0.7,+0.3,+0.5,+0.5) を四分子独立の空間群 P1 ではなく、(+0.7,+0.3) の平均電荷の分子と +0.5 の分子として二分子独立として空間群 P $\bar{1}$ で解析を行なった。

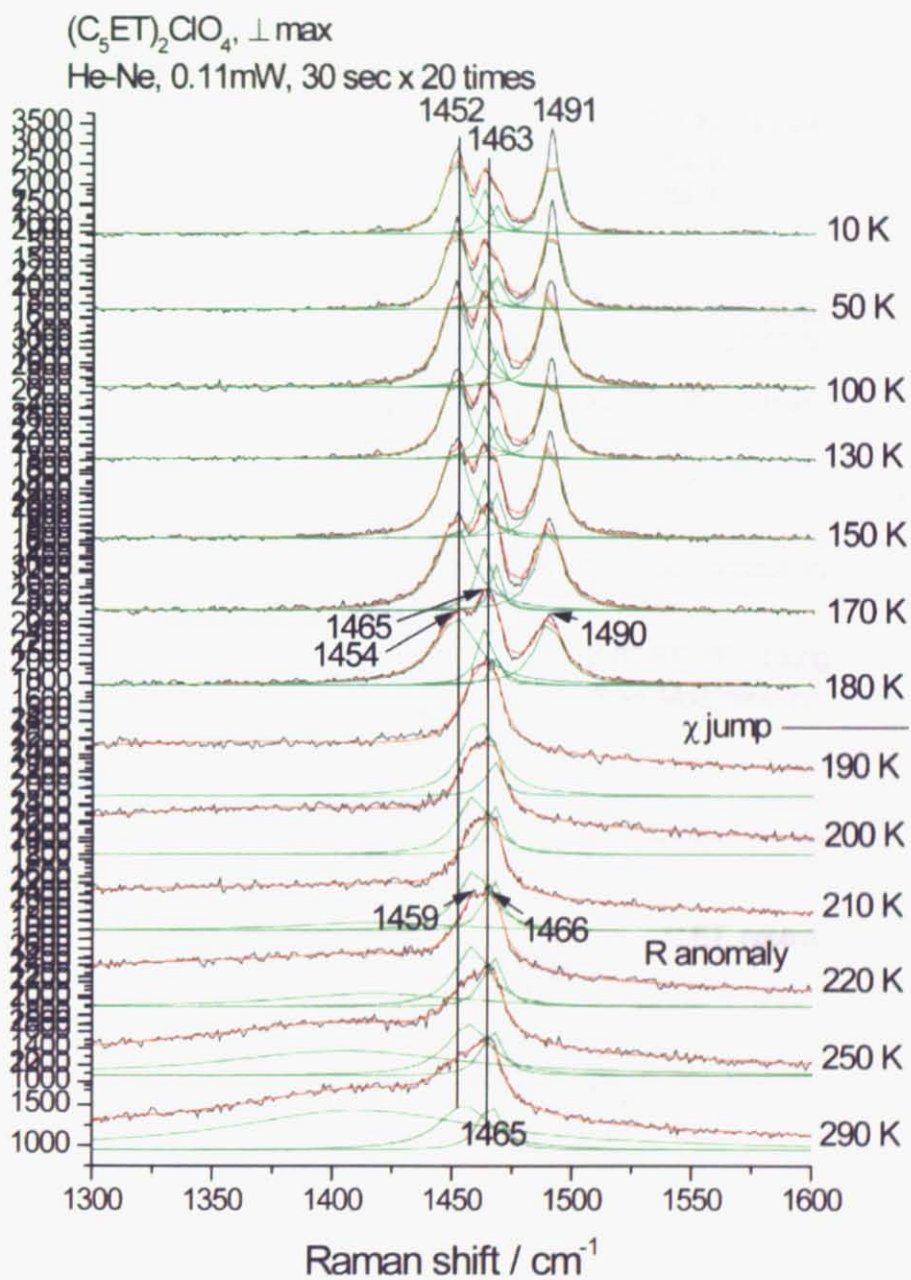


図 4.15: β'' -(C_5ET) $_2ClO_4$ のラマンスペクトル

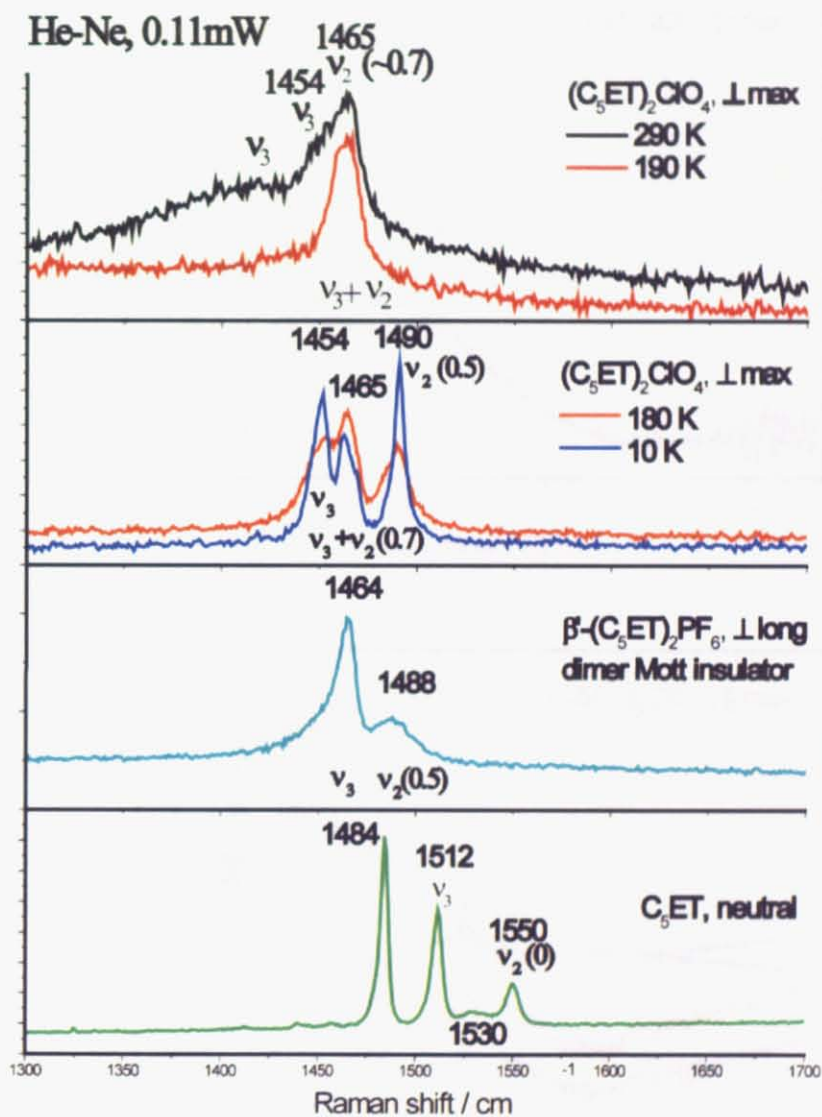


図 4.16: C5ET 塩と C5ET のラマンスペクトル
上から順に

β'' -(C₅ET)₂ClO₄ の 290K と 190K、180K と 10K ラマンスペクトル、
 β' -(C₅ET)₂PF₆ と単体の C₅ET のラマンスペクトル。

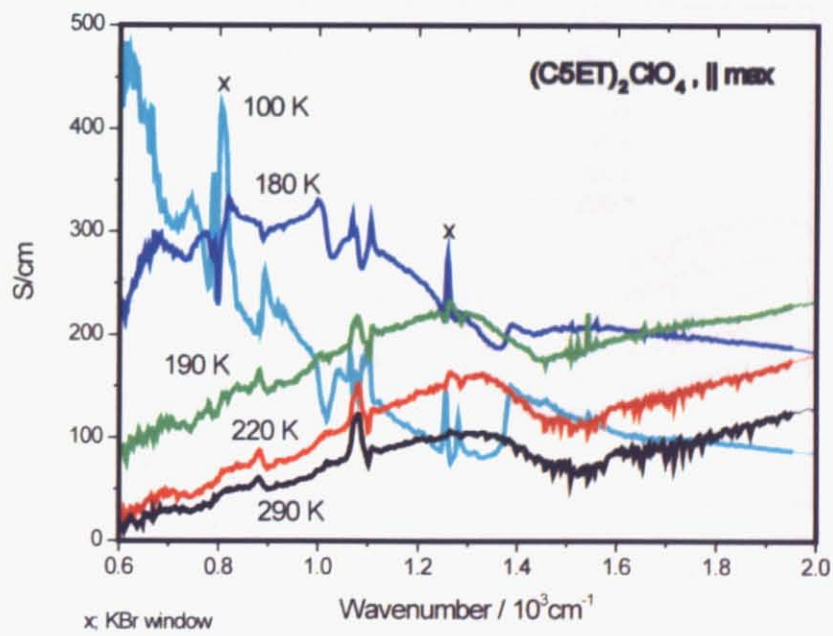
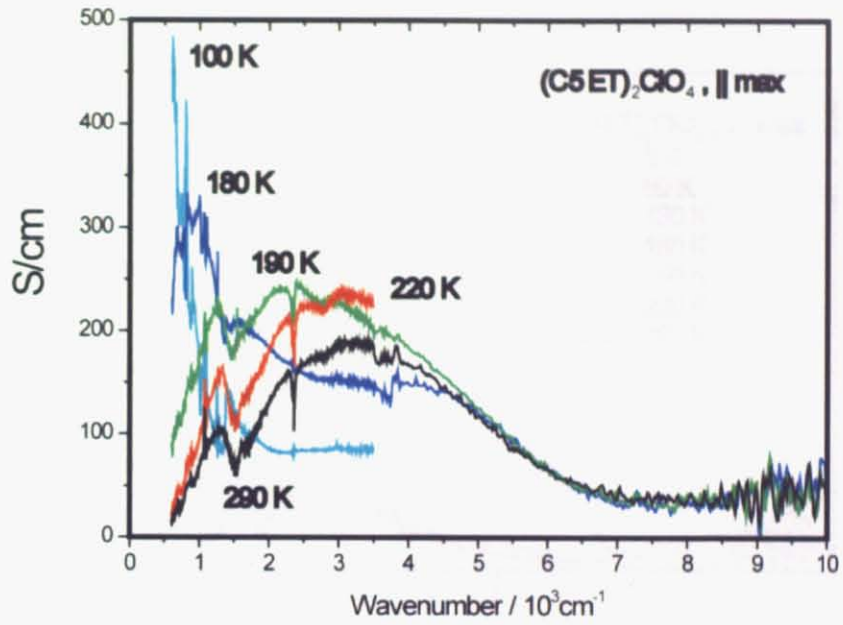


図 4.17: $\beta''-(C5ET)_2ClO_4$ の光学伝導度 ($\parallel max$)
縦軸は光学伝導度

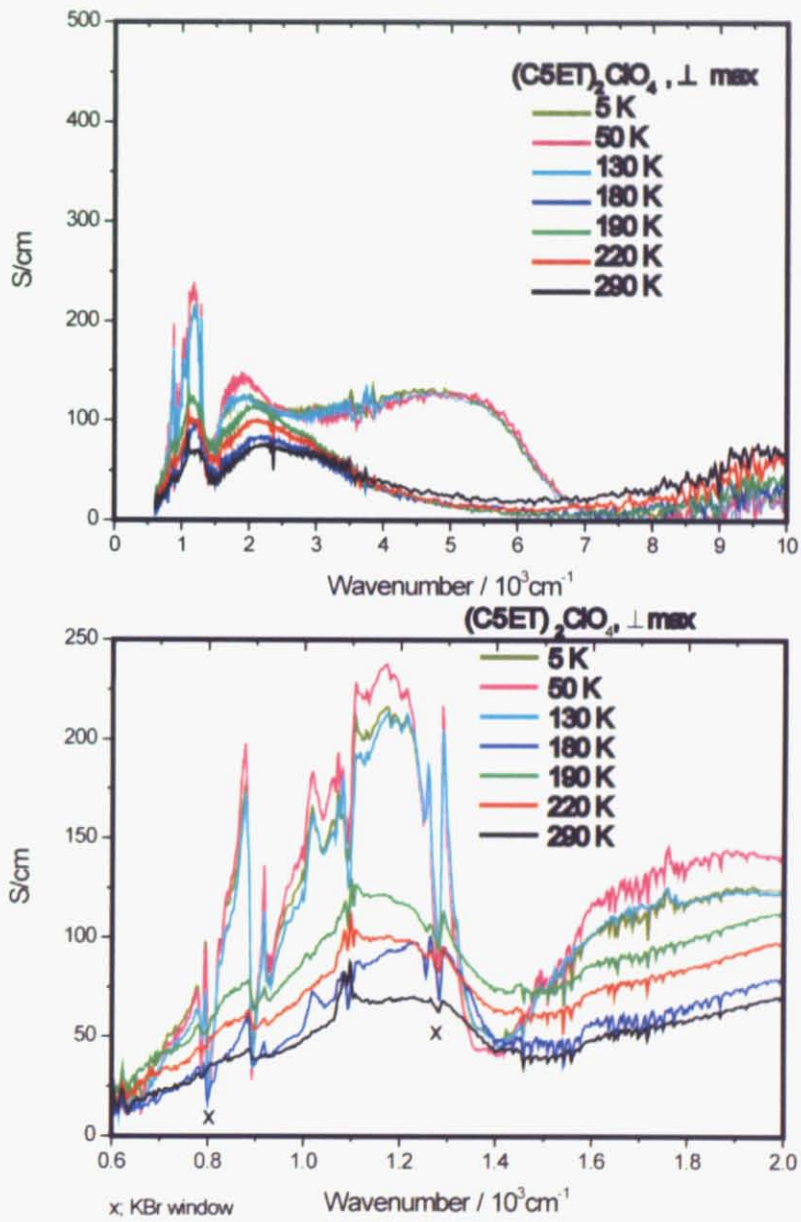


図 4.18: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の光学伝導度 (\perp max)
縦軸は光学伝導度

4.5 磁気共鳴

β'' -(C5ET)₂ClO₄ の $T = T_1$ における相転移が多型による二種の結晶の混合によるものでなく、本質的な電子状態の変化であることを確認するため ESR(Burker EMX 9.3GHz Xバンド) で単結晶を用い、 g 値、線幅、スピン強度を測定した。温度コントローラーには Oxford ITC503 を用いた。得られたシグナルの g 値は室温から 10K までほぼ一定値 2.004 で ET 塩の 2.001~2.010 と一致し、C5ET カチオンラジカルのシグナルであることを示している。また、10K 以下では g 値が急減する振る舞いが見られた。図 4.19 の ESR のスペクトル強度はローレンツ型シグナルであるため $I=(\Delta H)^2 \times$ (スペクトル二階微分の高さ) でもとめられ、その値を 293K の値で規格化して示した。その結果、180K で急増しそれ以下の温度領域で Heisenberg 的振舞いをして SQUID 静磁化率を再現している。このため、 β'' -(C5ET)₂ClO₄ の静磁化率の変化は本質的に結晶 1 つの性質であったと言える。図 4.20 の線幅の温度依存性によると T_1 (=188K) での相転移において急減が観測されスピンの緩和過程の変化を表わしている。また 4K 付近で線幅の急増が見られるが、 g 値の急減と比較して反強磁性転移が示唆された。

このように ESR 測定において β'' -(C5ET)₂ClO₄ の磁性が多形結晶の共存ではなく本質的な振舞いであることが証明された。

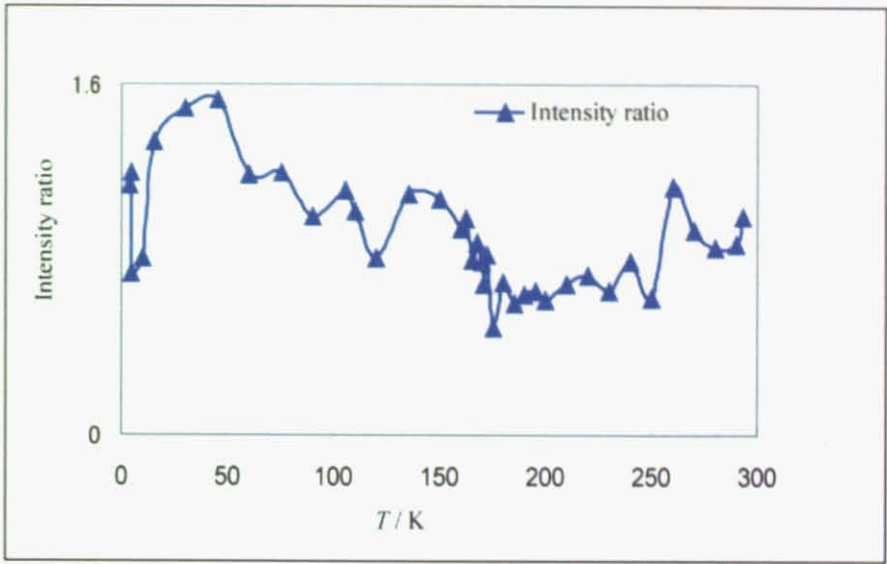


図 4.19: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の ESR 強度 (スピン磁化率) の温度依存性
 縦軸は室温の値で規格化したスピン磁化率

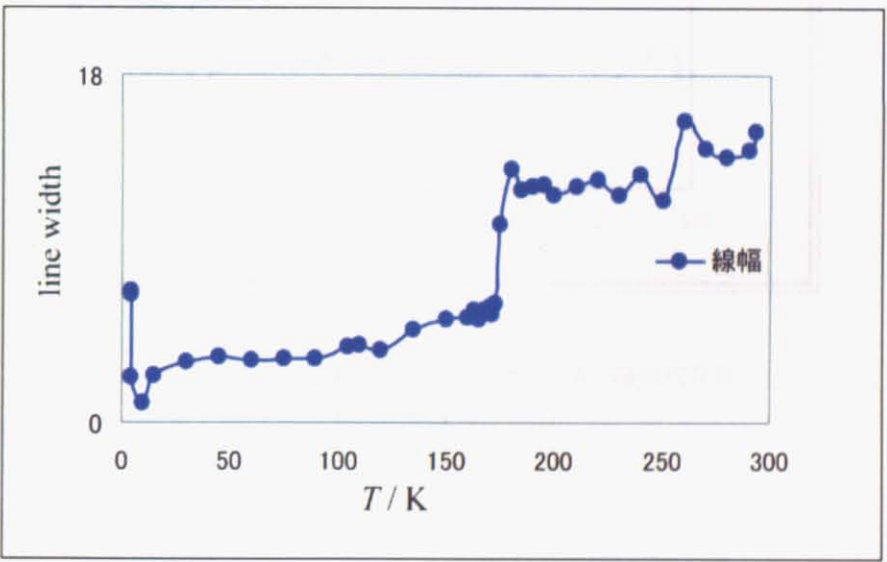


図 4.20: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の ESR 線幅の温度依存性

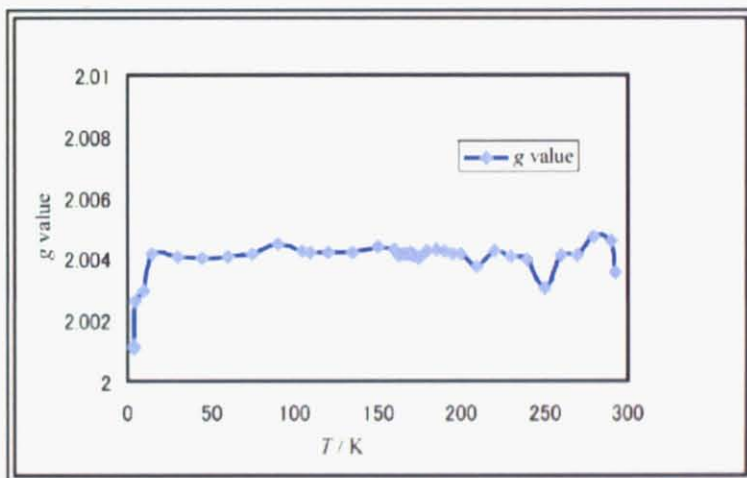


図 4.21: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の ESR g 値の温度依存性

4.6 面間方向の誘電応答

誘電率の測定は結晶の厚さ方向と長軸方向で行なった。誘電率の測定はインピーダンスアナライザー (Agilent Technologies 4294A) を用いた。図 4.22～図 4.28 は面間方向の誘電率の結果を示す。厚さ方向の測定は周波数 1kHz, 10kHz, 100kHz, 1000kHz, 10000kHz の通常測定に加えて 100kHz から 10000kHz の間の周波数を詳しく観察した。測定温度範囲はともに 300K から 2K で行った。図 4.22 に示すように、室温抵抗率は面間方向で $10^3 \Omega\text{cm}$ 、面間方向で $0.1 \Omega\text{cm}$ で 220K まではほぼ一定と遍歴性があるにもかかわらず $\epsilon_1 = 20$ の誘電率を持ち、高周波になるにしたがって誘電率が減少する誘電緩和の振る舞いを示す。これは $\theta\text{-ET}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ の 190K 以上の温度領域同様電荷秩序に起因した局在電子と遍歴電子が共存して、結晶自体は周期性を持った高品質な結晶であるが、電子状態が『本質的不均一状態である』ことを意味する。このため、誘電緩和の実験式 (2.120) の $\epsilon_{\text{st}}, \alpha, \beta, \tau$ を決定した (図 4.22～図 4.28)。実験式 (2.120) による最適化の結果を図 4.6 に示した。最適化は ϵ_1 がピークになる $T \simeq 230\text{K}$ までできた。それ以下の温度では緩和に従わずいかなる α, β, τ でも最適化できなかった。実験式 (2.120) のほかの式による最適化を試みなければ正確なことはいえないが、Havriliak-Negami の式 (2.120) での最適化はピーク以下の温度 ($T < 230\text{K}$) では不可能であった。図 4.27、図 4.28 にそれぞれのパラメータ $\epsilon_{\text{st}}, \alpha, \beta, \tau$ を示した。 $T=238\text{K}$ で緩和時間 τ に不連続的な挙動があることが分かった。この後 230K 以下で増加し続けると考えられる。一方パラメータ α, β に関しては 4.28 のように Debye 型の緩和に従うのは 300K のみで温度の下降にしたがって α は減少を続けている。一方 β は $T = 250\text{K}$ までは $\beta = 1$ であったが、誘電率のピークの $T = 240\text{K}$ に向けて減少を続けた。このことより、 $T > 230\text{K}$ における誘電応答の状態が分かった。 α の値の変化より、温度降下にしたがって誘電応答の緩和時間に分布が大きくなっていることが分かった。また、 β の値の変化より、誘電応答のピークに向けて緩和時間分布関数の非対称性が大きくなったことが分かった。

また図 4.22 に示したように $T_2 \simeq 230\text{K}$ で各周波数の ϵ_1 にピークを観測した。この T_2 以下では分子間の移動積分が増加したため、磁化率は減少し、抵抗率が減少し⁷ラマン分光では 1454cm^{-1} の肩が減少する温度である。このため、 $T \simeq T_2$ で電荷揺らぎが凍結される誘電率に異常が生じたと考えられる。また、立体障害を分子性導体では、 $T \simeq 230\text{K}$ で立体障害部の熱振動が収束し、分子が安定な立体配座に落ち着く⁸。したがって T_2 での ϵ_1 の異常は立体障害に起因する異常であると考えられる。構造転移点 T_1 以下の誘電率のデータの検討を行なう。電気伝導度に比例する図 4.23 の ϵ_2 の挙動を抵抗率に換算し図 4.24 に示し従来の四端子法で測定したデータと比較した。振動電場の周波数に対する抵抗率の周波数依存性は図 4.24 に示したとおりで、電場周波数の増加に従い抵抗率が増加することが分かった。さらに詳細を図 4.25 で検討した。その結果、構造転移前までは同じ挙動をすることが明らかになったが、構造転移点 T_1 以下では正確なデータが測定できていないことが分かった。誘電率から計算した抵抗率のデータが四端子法で測定したときの駄目なデータと同じ挙動を示している。したがってこのデータから $T < T_1$ の誘電率の挙動を議論することは出来ない。

⁷ 図 4.3 を参照

⁸ 立体障害を有する分子性導体 $\beta'-(\text{C5ET})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{PF}_6, \text{AsF}_6$) と $\beta-(\text{DMcET})_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{TaF}_6$) で抵抗率の挙動に異常を生じる温度が $T \simeq 230\text{K}$ である。立体障害部のメチル基や五員環の熱振動が収束するため、これらの塩に異常が生じると考えられている。

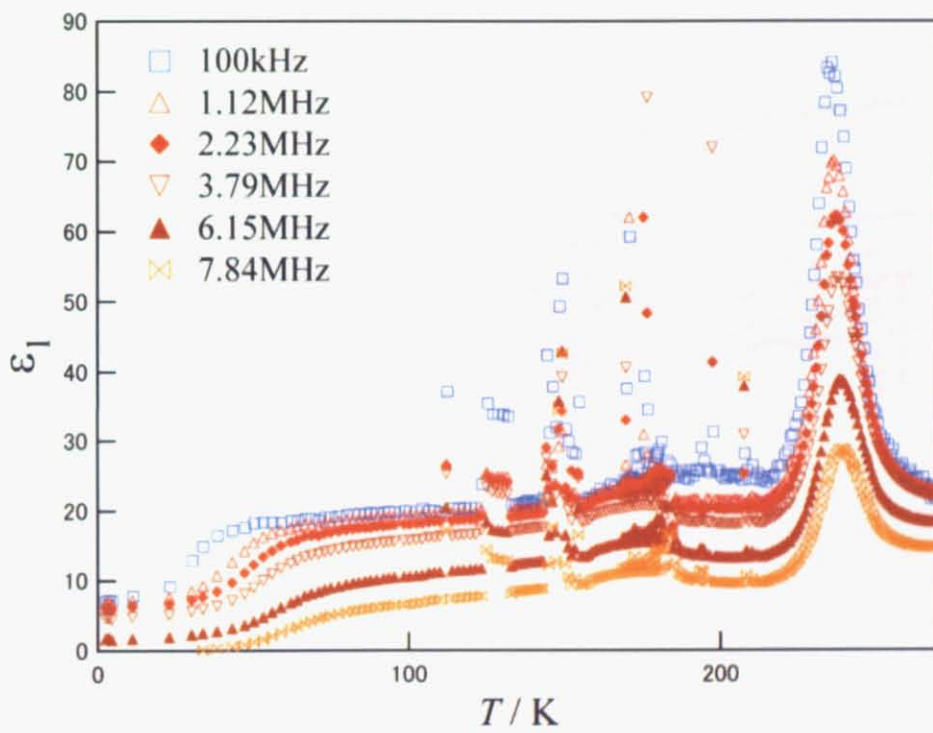


図 4.22: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の面間誘電率の実部

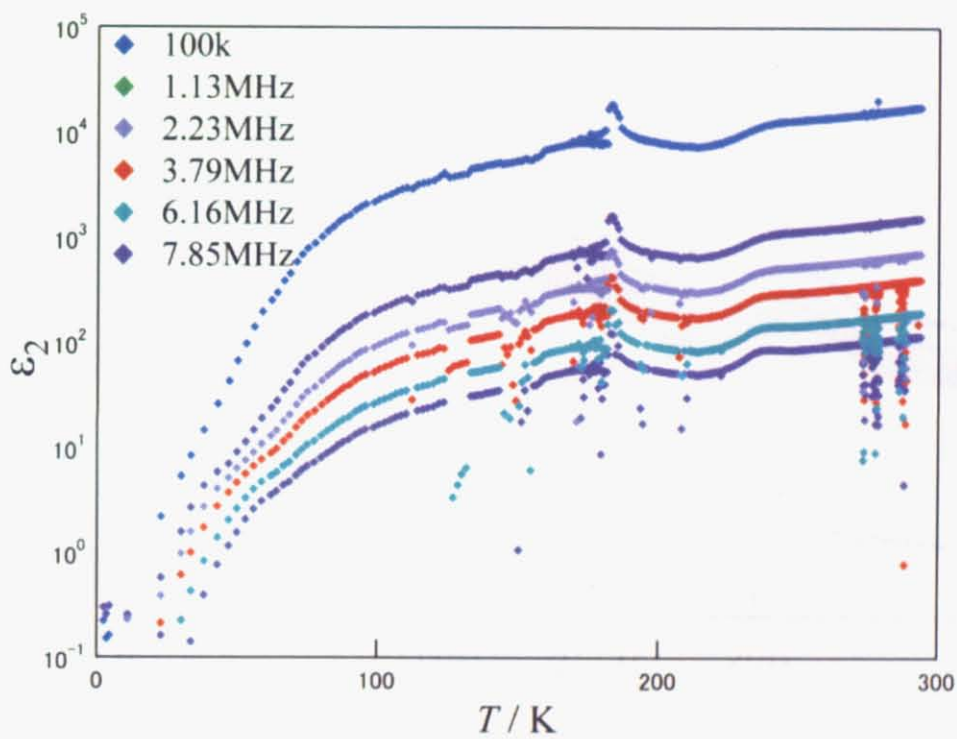


図 4.23: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の面間誘電率の虚部

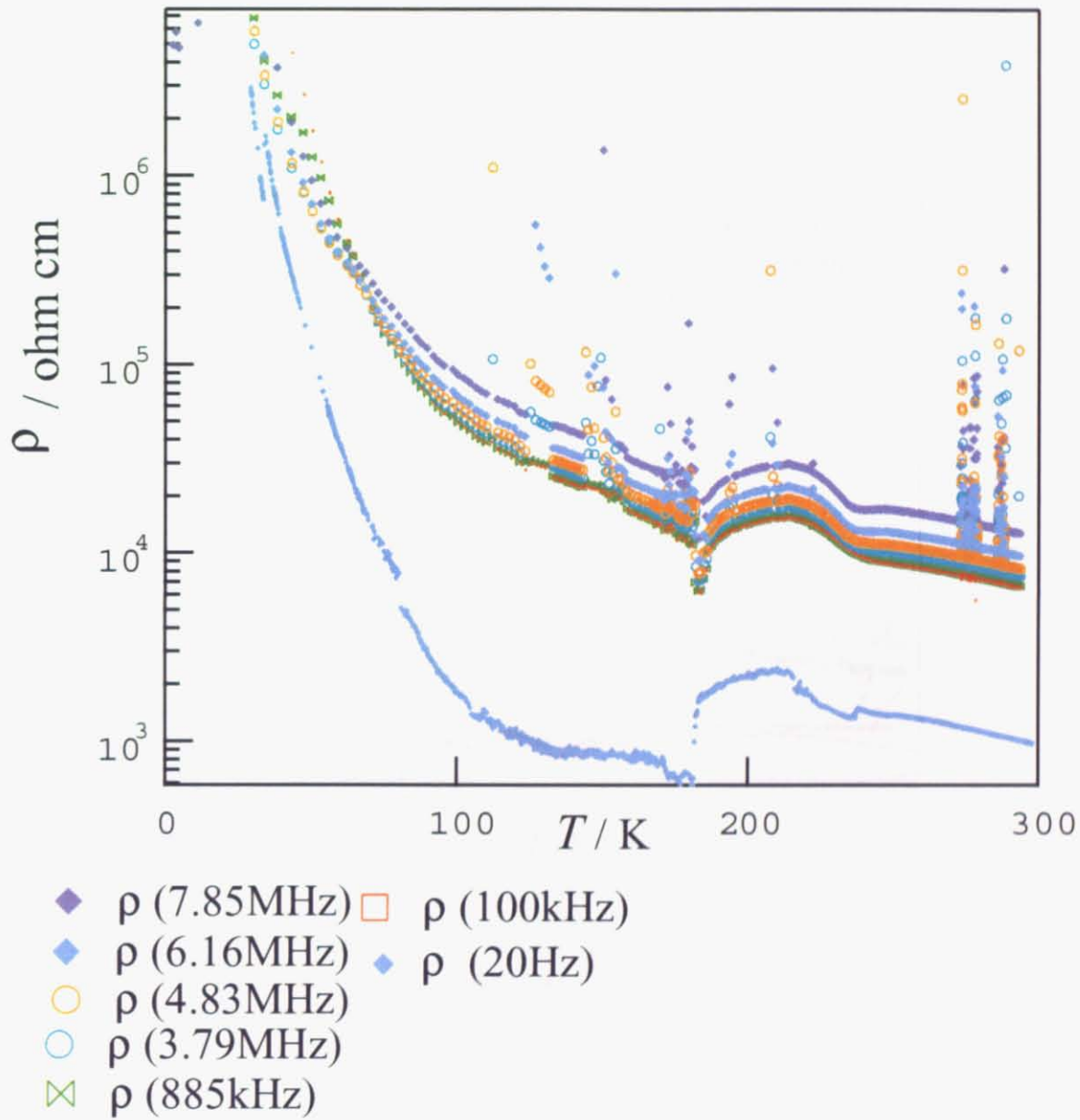


図 4.24: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の面間誘電率の虚部から求めた電気抵抗率全般

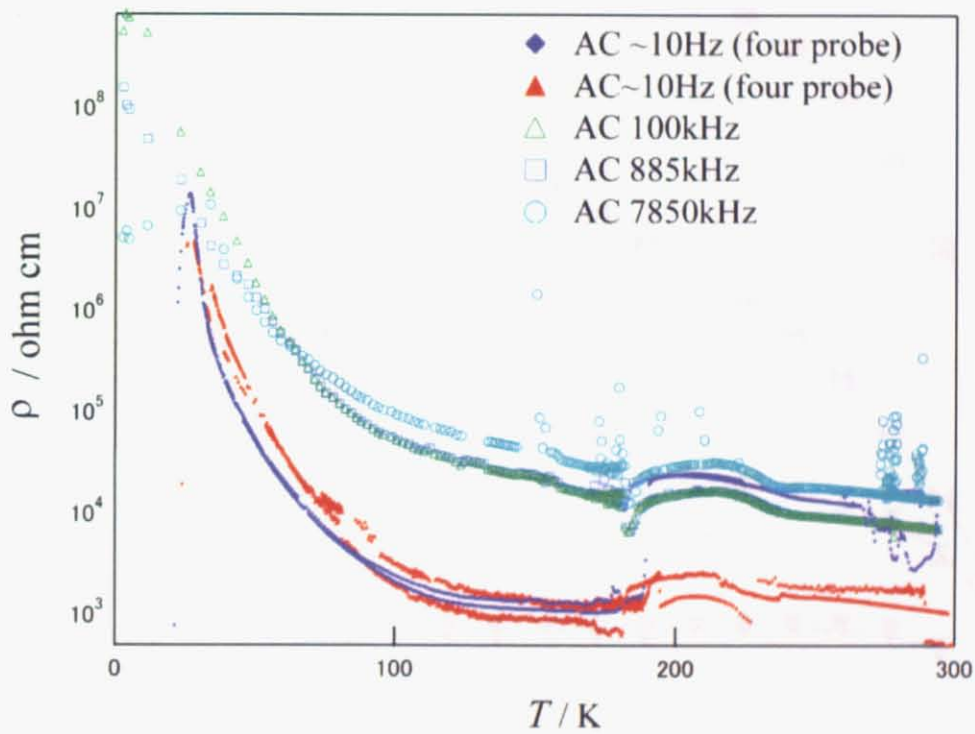


図 4.25: β'' -(C5ET)₂ClO₄ 面間抵抗率
 誘電応答から測定した高周波抵抗率 (100kHz, 885kHz, 7850kHz) と
 四端子法で測定した低周波抵抗率 ($\sim 10^1$ Hz) の比較

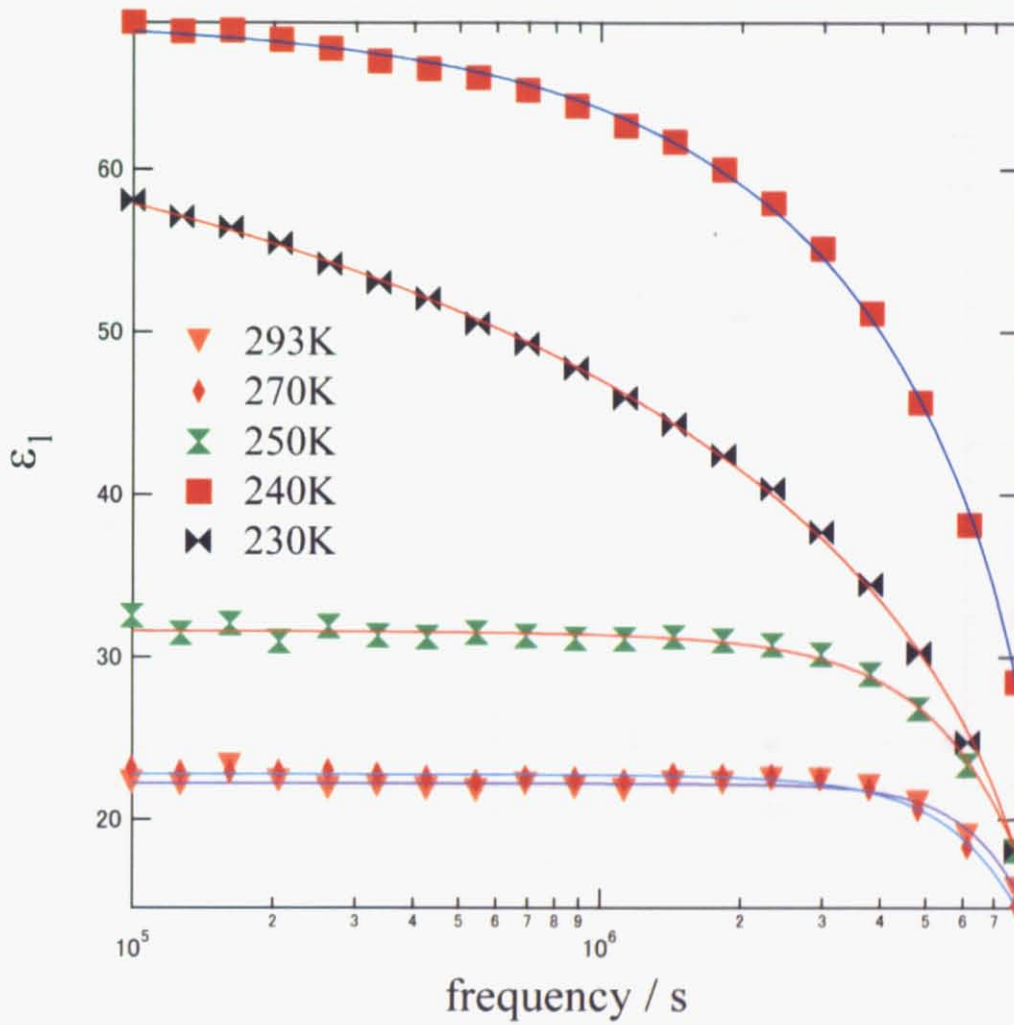


図 4.26: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の面間誘電率の周波数依存性
 Havrilliak-Negami の式では 230K までの領域のみ最適化出来た。
 図の曲線は最適化曲線

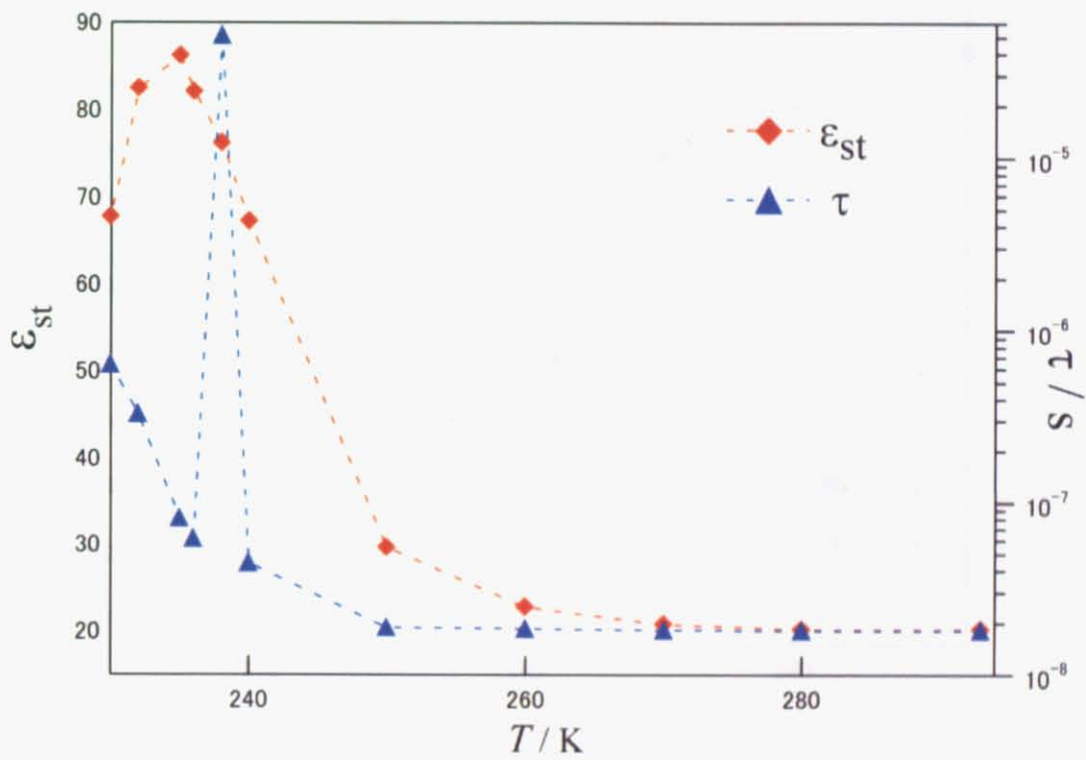


図 4.27: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の誘電応答の緩和時間と静誘電率 ϵ_{st}
 Havrilliak-Negami の式での最適化は 230K までしか適用できなかった。

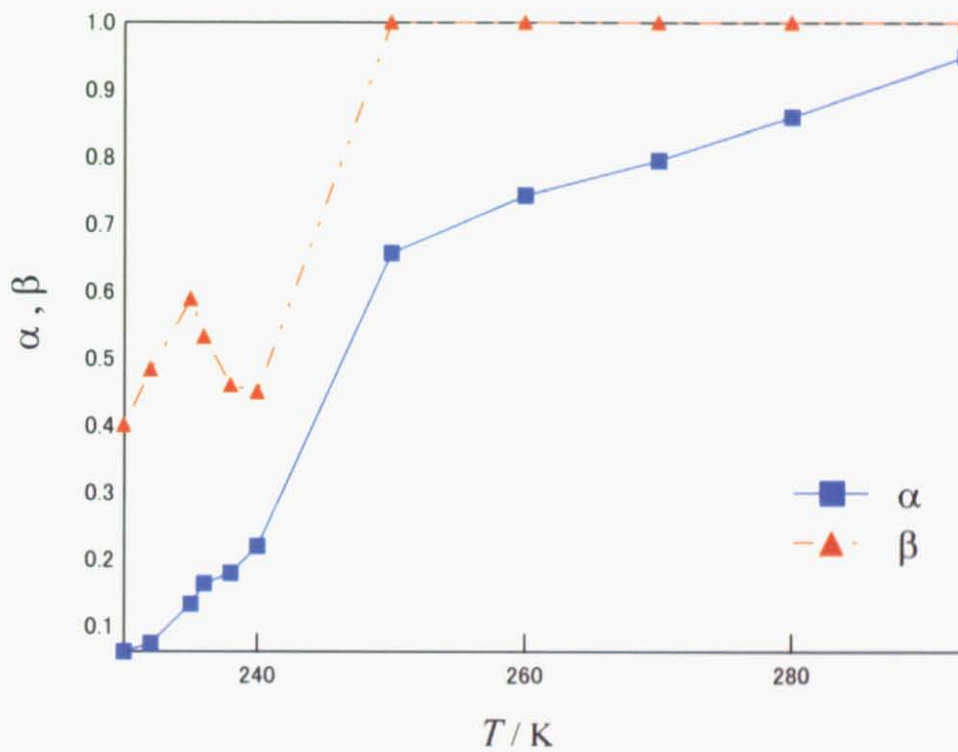


図 4.28: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の誘電応答の緩和時間の分布
 Havrilliak-Negami の式での最適化は 230K までしか適用できなかった。
 その温度領域で緩和時間の分布の程度 α 分布の非対称性尺度 β を求めた。

4.7 面内方向の誘電応答

誘電率の測定を 4.6 で述べた面間ばかりでなく、面内方向でも行った。面内の抵抗は 2 端子で 1 k Ω あり、電極との接触抵抗は 20-50 Ω と 2-5 % なので、電極の効果を無視できる。周波数は 10k-10MHz で、温度は 300-2 K で測定した。その結果、構造転移の起こる 180 K までの測定に成功した。この構造転移での結晶の破損を論文末尾に示した。測定の結果を図 4.29-図 4.32 に示す。室温の 1MHz における ϵ_1 は 9×10^3 で、230K で大きなピークが面間方向と同様に観測された (図 4.29)。 ϵ_2 について抵抗率プロットに直したのが図 4.30 で、室温から緩やかに温度低下とともに増加して、220K を極大値として減少する。 $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \sim 100$ を満たす、1MHz について考察した。この 1MHz の誘電応答の虚部 ϵ_2 の温度依存性は、交流電気抵抗率 (27-3.375 Hz) の結果とよく一致しているのがわかる (図 4.32)。このように、面内においても、分子間の電荷の再構成によって ϵ_1 ピークが $T_2 \simeq 236\text{K}$ 観測され、 ϵ_2 で T_2 以下の遍歴性の増加と考え合わせると、“電荷秩序の一部融解”が T_2 以下で起こっていると考えられる。また、誘電率より求められた高周波交流抵抗率では、面間方向同様、構造相転移で不連続的な変化があることが示唆された。四端子法で測定された低周波抵抗率では試料をグリッドでハードに固定するため、本質的な構造転移による抵抗率の変化を測定できていないと考えられる。ただ両者の挙動を比較すると構造転移前に抵抗率がグリッドで固めて測定した場合は減少し始めているのに対して、グリッドがない高周波では構造相転移直前まで抵抗率の減少が少ないため、面間同様に不連続的に構造相転移に反応すると考えられた。

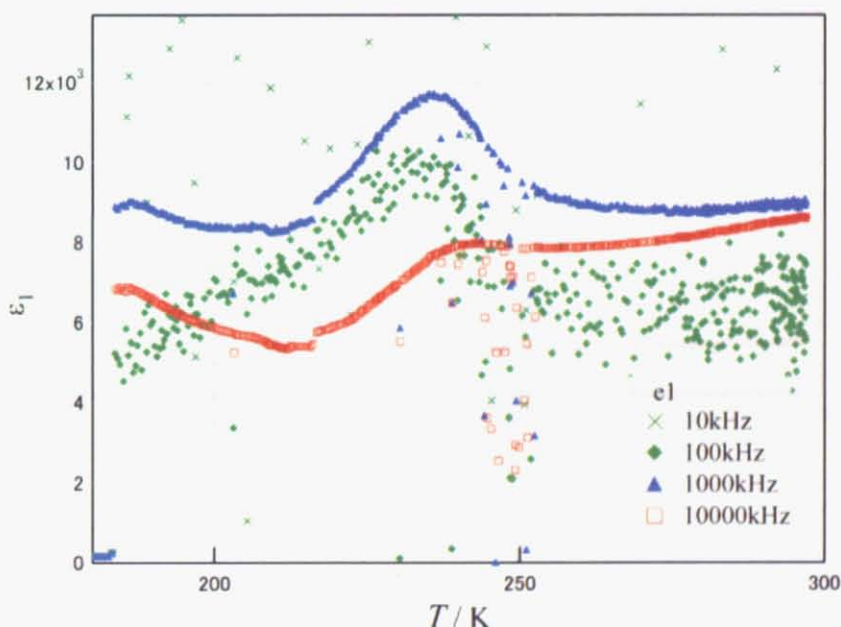


図 4.29: β'' -(C5ET) $_2$ ClO $_4$ の面内誘電率の実部
測定は 1kHz から 10 5 kHz まで行なったがここでは 10kHz 以上の結果のみ示した。

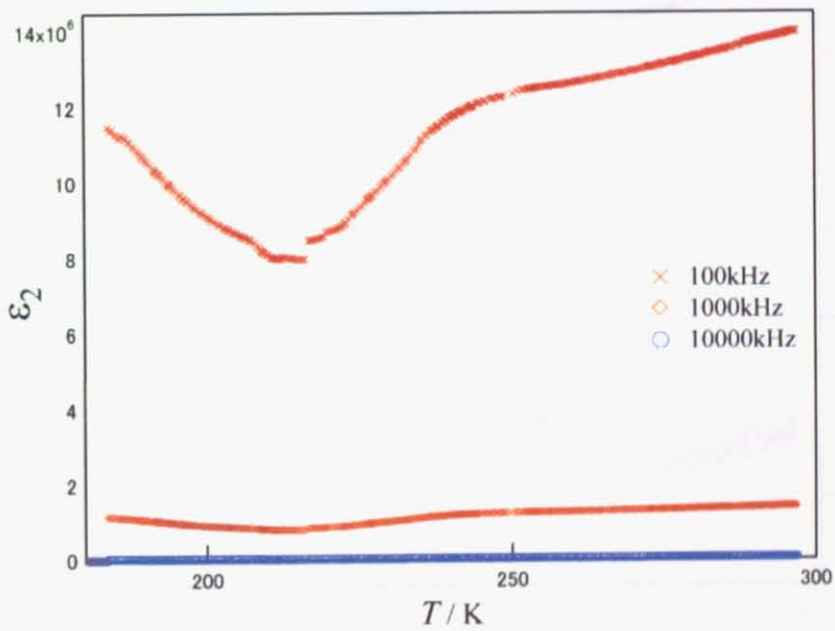


図 4.30: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の面内誘電率の虚部
 測定は 1kHz から 10⁵kHz まで行なったがここでは 100kHz 以上の結果のみ示した。

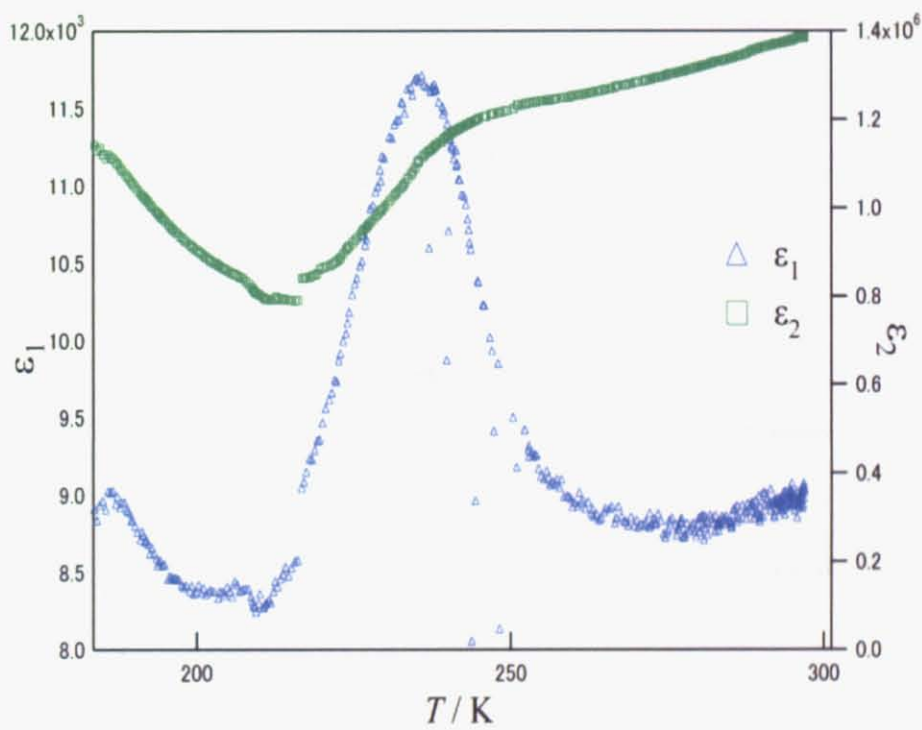


図 4.31: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の周波数 1000kHz での複素誘電率
 $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \sim 10^2$ を満たすことが分かった

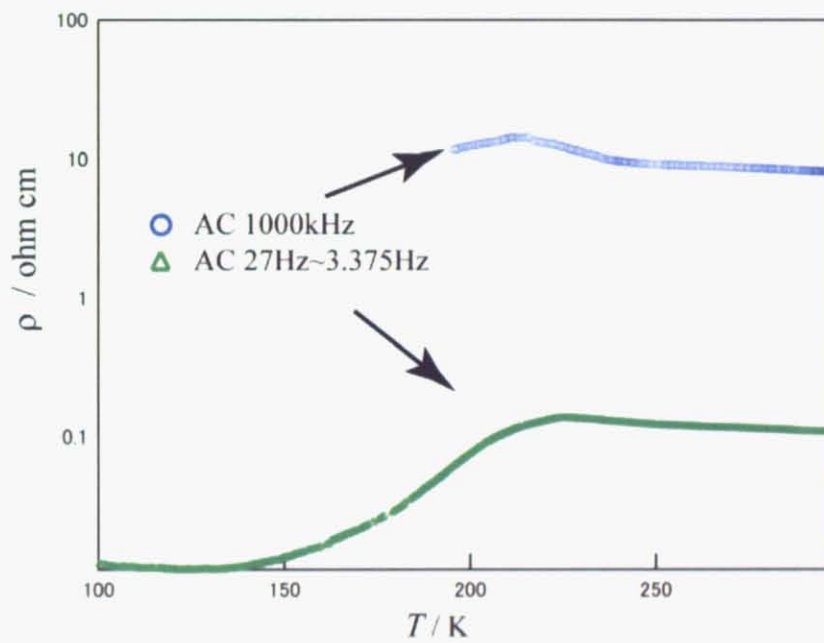


図 4.32: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の面内方向の抵抗率

誘電率の虚部より求めた高周波交流抵抗率 (1000kHz) と低周波抵抗率 (~ 10Hz) を比較した。高周波では構造相転移を越えることが出来なかったため構造相転移で交流抵抗率の変化が不連続的になるのかははっきり分からないが両者を比較すると不連続的な変化が示唆された

4.8 (C5ET)_x(ET)_{2-x}ClO₄の作成

実験の結果を表に示した。酢酸エチルでは結晶は得られなかったので結果は THF のみ示した。物性測定可能な不純物ドープされた結晶は得られなかった。今後拡散法、溶媒を変えるなどして探索しなければならない。

表 4.5: (C5ET)_x(ET)_{2-x}ClO₄ の作成

一列目の ET:C5ET はモル比、結晶生成は●が測定に使える結晶が精製、×は精製してないことを表わす。

ET:C5ET	結晶精製	結晶の色
0:4	●	黒
1:3	×	黒
1:1	×	黒茶
3:1	×	茶
1:0	×	茶

新しい分子機能性物質の開拓を進めるために、まず、新規に開発した分子性導体結晶の特異な物性を明らかにすることを目的としている。本研究では、分子性結晶が強相関物質であることに注目して、その特徴を制御し、特異な物性を引き出すことを目標としている。具体的には、強相関分子性結晶として注目されている ET 塩に、俗に言う『立体障害』として、化学的に炭化水素を導入することによって、分子間の配列、距離、二量化の程度を制御することにより、分子軌道間相互作用（移動積分）、およびクーロン斥力などの強相関パラメーターのコントロールを行った。対象物として表題の $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ を新規に作成して、これが遍歴性と電荷秩序由来の局在性の共存、競合により非常に珍しい電子状態をもつことを結晶構造、伝導性、磁性、誘電性および光応答の研究で明らかにした。

表題の $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の構成成分である C5ET を自ら有機合成し、電解法により良質な単結晶を育成した。この結晶の電気抵抗率、磁性、誘電性を測定したところ、 $T_2 = 236\text{K}$ と $T_1 = 188\text{K}$ で2つの相転移を見出した。室温から T_2 までは、面内、面間抵抗はそれぞれ $0.1\Omega\text{cm}$, $10^3\Omega\text{cm}$ で、ほぼ一定の温度依存性をもつ良導体であるが、磁化率は $7 \times 10^{-4}\text{emu mol}^{-1}$ と一般の金属よりは大きく、さらに良導体にもかかわらず、面間方向では室温で $\epsilon_1 = 20$ と誘電応答があり、室温で、遍歴性の部分と、局在性の部分が共存していることが示唆された。ラマン分光測定によると、ドナーの電荷が $(+0.7, +0.3)$ を中心として不均化した状態で揺らいでいることが明らかとなった。揺らぎの小さいところ（局在部分）と揺らぎの大きいところ（遍歴部分）が共存して、前者の局在部分が、誘電応答していると考えられる。また誘電応答は T_2 までは Havriliak-Negami の式 (2.120) に従う緩和であったが、それ以下では最適化が不可能であった。 T_2 以下では双極子の緩和過程が変化しており、双極子間の相互作用が生じていることが考えられる。さらに T_1 では構造転移が起り、ドナー分子の積層方向（a 軸方向）に2倍周期が現れ、単位格子中で1種類から2種類のペアとなり、一方は局在性が強く、もう一方は電荷揺らぎのため遍歴性を持つ。ラマンにより局在ペアは $(+0.5, +0.5)$ で、非局在ペアは $(+0.7, +0.3)$ を中心として揺らぎ、ペアがそれぞれの横方向に並んで局在部分と非局在部分がストライプ柄を形成していることがわかった。磁化率は急増して、 T_1 以下で、局在性を示す Heisenberg model の0.5倍に最適化され、伝導性は遍歴性を示す。光応答でも面内の異方性が観測されており、このように、2次元面内で局在性部分と非局在性部分がストライプの柄を形成するのは、分子性導体において非常に珍しい。100K 以下で抵抗率は上昇し、さらに50K 以下で誘電率 ϵ_1 も減少して0に近づくことから、低温では、すべて遍歴性部分が凍って、全体に局在性が広がると考えられる¹。表5のように、表題物質は、広い温度範囲で局在性と遍歴性が共存し、2次的に共存したり、異方的にストライプ柄を形成したり、特異な電子状態を示すことが明らかとなった。それぞれの相転移は、 T_2 では立体障害部位の熱振動の安定化、 T_1 では2つの異なる電荷秩序相の出現が観測され、分子性導体特有の性質が起因していると考えられる。

表 5.1: $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の結晶中での電荷分離と役割

温度 (K)	遍歴性		局在性
$T > T_2$	揺らぎ大きい $(+0.7, +0.3)\text{pair}$	揺らぎ小さい $(+0.7, +0.3)\text{pair}$	(緩和最適化可)
$T_2 > T > T_1$	揺らぎ大きい $(+0.7, +0.3)\text{pair}$	揺らぎ小さい $(+0.7, +0.3)\text{pair}$	(緩和最適化不可)
$T_1 > T > 50\text{K}$	揺らぎ大きい $(+0.7, +0.3)\text{pair}$		$(+0.5, +0.5)\text{pair}$
$50\text{K} > T$		×	電荷分離 $(+0.7, +0.3)\text{pair}$ と $(+0.5, +0.5)\text{pair}$

¹誘電率の信頼性に関する記述の際 T_1 以下では信頼性の高いデータではないことを留意してある。

この研究を続ける上で多くの方々にお世話になりました。分子研薬師研究室の売市幹大氏、薬師久弥教授には分子の電荷分離の状態の決定、ならびに四端子法などでは測定が困難な方向の電気抵抗率の測定で大変お世話になりました。物性研究所山浦淳一氏には低温での二倍周期の測定をしていただき結晶の理解に大きな手助けを頂きました。磁化率の測定においては SQUID などを田島裕之助教授に実験装置を提供していただき無事に実験を進めることが出来ました。データ解析においては松田助手に大変お世話になりました。TEX の使い方、公私にわたり理論の小倉正舟氏に大変お世話になりました。また高橋一志助手、木村伸也助手、武田啓二氏、鈴木秀明氏、市川俊氏、吉見一慶氏、森中直樹氏、吉兼芙美子氏の森研究室の皆様方には明るく楽しい研究室を作っていただき過ごしやすい修士生活を送れました。そして最高の研究環境を与えてくださり、益有な修士生活を送らせていただいた森初果助教授に感謝いたします。

研究とは何か。卒業研究から数えて3年目になりようやく研究とはどのようなものかがようやく理解できた。最後に法外な学費を工面してくれた両親に感謝いたします。

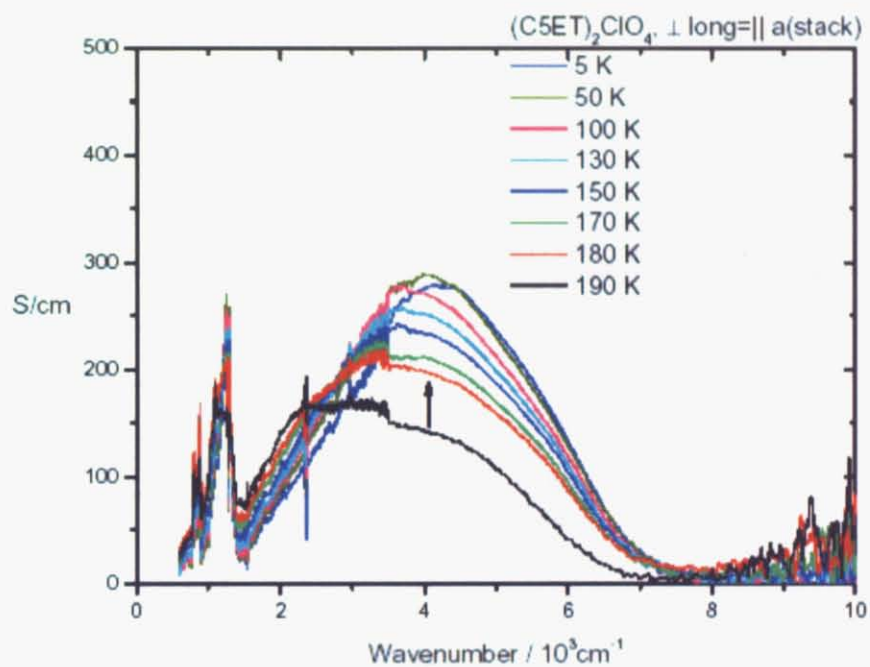


図 A.1: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の結晶短軸の光学伝導度

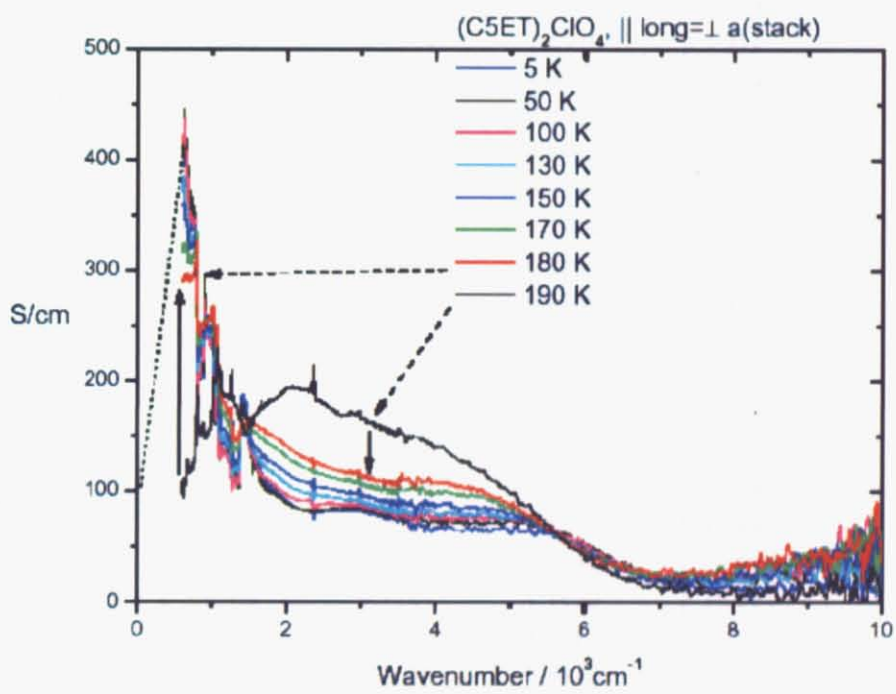


図 A.2: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の結晶長軸方向の光学伝導度

付録B X線データ

表 B.1: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の原子座標と異方性温度因子
データ収集温度: 293K、空間群 P1

atom	x	y	z	B _{eq}
Cl(2)	1.0469	0.1825	1.0862	10.973
S(1)	1.7138	0.9479	1.2610	6.375
S(2)	1.6572	0.8780	1.7180	5.215
S(3)	1.4645	0.7904	1.0336	3.711
S(4)	1.4159	0.7348	1.4251	3.648
S(5)	1.1816	0.6264	0.7509	5.047
S(6)	1.1298	0.5798	1.1413	3.763
S(7)	0.9056	0.4986	0.4685	4.009
S(8)	0.8463	0.4382	0.8888	2.936
S(9)	0.3718	0.4235	0.9235	4.819
S(10)	0.4285	0.4854	0.4568	5.492
S(11)	0.6227	0.5833	1.1417	3.200
S(12)	0.6722	0.6305	0.7516	3.831
S(13)	0.9010	0.7369	1.4282	2.439
S(14)	0.9578	0.7900	1.0387	3.567
S(15)	1.1776	0.8678	1.7151	4.289
S(16)	1.2365	0.9287	1.2875	4.789
O(1)	1.2153	0.2083	1.1748	13.594
O(2)	1.0368	0.1284	1.1820	30.061
O(3)	1.0286	0.2660	1.1189	13.363
O(4)	1.0426	0.1639	0.8439	10.874
C(1)	1.7861	1.0054	1.5332	5.455
C(2)	1.8142	0.9516	1.6969	4.473
C(3)	1.5791	0.8487	1.2776	3.325
C(4)	1.5540	0.8226	1.4502	2.817
C(5)	1.3578	0.7139	1.1680	1.925
C(6)	1.2378	0.6530	1.0233	1.934
C(7)	1.0169	0.5479	0.7219	2.207
C(8)	0.9991	0.5212	0.8989	1.830
C(9)	0.8669	0.3711	0.4667	2.576
C(10)	0.8644	0.3455	0.6799	4.200
C(11)	0.7278	0.3298	0.3048	5.515
C(12)	0.6775	0.2399	0.3895	7.184
C(13)	0.7237	0.2634	0.6237	4.801
C(14)	0.3232	0.3839	0.4779	10.920

C(15)	0.2977	0.3548	0.6533	7.850
C(16)	0.5226	0.5318	0.7117	3.709
C(17)	0.4989	0.5106	0.9026	3.490
C(18)	0.7208	0.6457	1.0497	2.865
C(19)	0.8624	0.7233	1.1432	2.938
C(20)	1.0939	0.8425	1.2805	4.461
C(21)	1.0530	0.8216	1.4602	3.585
C(22)	1.2264	1.0174	1.4944	3.890
C(23)	1.2252	0.9857	1.7137	5.436
C(24)	1.3726	1.0912	1.5474	7.626
C(25)	1.4197	1.1293	1.8032	5.774
C(26)	1.3863	1.0357	1.8608	5.659

表 B.2: β'' -(C5ET)₂ClO₄ の原子座標と異方性温度因子

データ収集温度：293K、空間群 P1

atom	x	y	z	B _{eq}
Cl(1)	0.5000	0.0000	0.5000	10.9(2)
S(1)	-0.1707(3)	0.2377(2)	0.3334(5)	5.30(7)
S(2)	-0.1138(3)	0.3040(2)	-0.1316(4)	4.99(7)
S(3)	0.0788(3)	0.3959(2)	0.5524(4)	3.44(5)
S(4)	0.1278(3)	0.4478(2)	0.1628(4)	3.51(5)
S(5)	0.3593(3)	0.5550(2)	0.8385(4)	3.37(5)
S(6)	0.4143(3)	0.6053(2)	0.4479(4)	3.41(5)
S(7)	0.6364(3)	0.6841(2)	1.1216(4)	3.85(6)
S(8)	0.6953(3)	0.7449(2)	0.7004(4)	3.33(5)
O(1)	0.554(7)	0.073(4)	0.460(11)	22.5(27)
O(2)	0.523(3)	-0.082(2)	0.473(4)	9.0(6)
O(3)	0.502(2)	0.0136(13)	0.747(3)	7.3(4)
O(4)	0.330(3)	-0.021(2)	0.411(4)	11.2(7)
C(1)	-0.244(1)	0.1752(8)	0.062(2)	6.3(3)
C(2)	-0.252(2)	0.2197(10)	-0.108(2)	10.3(4)
C(3)	-0.0408(10)	0.3295(6)	0.313(2)	3.2(2)
C(4)	-0.0165(9)	0.3540(6)	0.132(2)	3.1(2)
C(5)	0.1830(10)	0.4661(6)	0.439(1)	3.0(2)
C(6)	0.3089(9)	0.5344(5)	0.5597(13)	2.5(2)
C(7)	0.5454(9)	0.6597(5)	0.688(1)	2.8(2)
C(8)	0.5184(9)	0.6365(5)	0.869(1)	2.6(2)
C(9)	0.6806(11)	0.8357(6)	0.909(2)	3.6(2)
C(10)	0.6777(10)	0.8087(6)	1.126(2)	3.7(2)
C(11)	0.8229(13)	0.9149(7)	0.962(2)	5.7(3)
C(12)	0.872(1)	0.9446(8)	1.208(2)	6.1(3)
C(13)	0.8292(13)	0.8538(7)	1.279(2)	5.7(3)

表 B.3: $B''-(C_5ET)_2ClO_4$ の原子座標と異方性温度因子
 データ収集温度：100K、空間群 $P\bar{1}$

atom	x	y	z	B_{eq}
C(L1)	-0.4891	-0.2577	0.0143	2.644
S(1)	-0.2772	-0.5941	-0.1880	2.506
S(2)	-0.2157	-0.5575	-0.6607	2.583
S(3)	-0.1129	-0.4739	0.0239	2.438
S(4)	-0.0647	-0.4430	-0.3717	2.101
S(5)	0.0502	-0.3327	0.3006	2.171
S(6)	0.0934	-0.3023	-0.1027	2.482
S(7)	0.1775	-0.1916	0.5692	2.286
S(8)	0.2339	-0.1606	0.1364	2.293
S(9)	0.2799	0.0739	0.0916	2.645
S(10)	0.1996	0.0586	0.5677	2.509
S(11)	0.1129	-0.0433	-0.1147	2.082
S(12)	0.0493	-0.0584	0.2824	2.544
S(13)	-0.0529	-0.1818	-0.3848	2.350
S(14)	-0.1117	-0.2009	0.0156	2.298
S(15)	-0.1830	-0.3237	-0.6470	2.309
S(16)	-0.2450	-0.3464	-0.2077	2.538
O(1)	-0.5571	-0.2211	-0.0654	3.352
O(2)	-0.4887	-0.2515	0.2359	3.165
O(3)	-0.5129	-0.3345	-0.0979	3.375
O(4)	-0.3952	-0.2257	-0.0089	3.498
C(1)	-0.3439	-0.6295	-0.4603	2.450
C(2)	-0.2804	-0.6428	-0.6223	2.377
C(3)	-0.1848	-0.5284	-0.2187	2.467
C(4)	-0.1654	-0.5155	-0.4037	2.109
C(5)	-0.0424	-0.4160	-0.0970	2.20(9)
C(6)	0.0268	-0.3581	0.0213	2.19(10)
C(7)	0.1294	-0.2504	0.3169	1.654
C(8)	0.1494	-0.2357	0.1365	2.251
C(9)	0.3014	-0.1729	0.5578	2.729
C(10)	0.3272	-0.1707	0.3416	2.119
C(11)	0.3481	-0.0936	0.7024	2.843
C(12)	0.4403	-0.0784	0.6228	2.538
C(13)	0.4105	-0.1026	0.3758	2.030
C(14)	0.3156	0.1017	0.5342	2.481

atom	x	y	z	B _{eq}
C(15)	0.3097	0.1384	0.3477	2.410
C(16)	0.1515	0.0086	0.3021	3.019
C(17)	0.1784	0.0152	0.1209	1.549
C(18)	0.0359	-0.0917	0.0120	2.479
C(19)	-0.0342	-0.1521	-0.1083	1.770
C(20)	-0.1626	-0.2713	-0.2225	2.428
C(21)	-0.1352	-0.2620	-0.3962	2.163
C(22)	-0.3388	-0.3465	-0.4287	2.393
C(23)	-0.3096	-0.3371	-0.6442	2.00(9)
C(24)	-0.4056	-0.4232	-0.4899	3.340
C(25)	-0.4447	-0.4376	-0.7198	2.11(9)
C(26)	-0.3583	-0.4084	-0.8213	2.243

表 B.4: $B''-(C_5ET)_2ClO_4$ の原子座標と異方性温度因子

データ収集温度：293K、空間群 P1

atom	x	y	z	B_{eq}
Re(1)	-0.2918(9)	-0.3629(5)	-0.1140(12)	8.06(7)
S(1)	-0.918(2)	-0.058(2)	-0.711(3)	6.2(5)
S(2)	-0.947(2)	-0.134(1)	-0.253(3)	6.1(5)
S(3)	-0.709(2)	0.0255(12)	-0.036(3)	4.1(4)
S(4)	-0.682(2)	0.0852(13)	-0.424(3)	4.7(4)
S(5)	-0.426(2)	0.1850(11)	0.238(3)	3.1(3)
S(6)	-0.391(2)	0.2415(10)	-0.167(3)	3.7(3)
S(7)	-0.153(2)	0.3106(10)	0.481(3)	3.9(4)
S(8)	-0.109(2)	0.379(1)	0.054(3)	5.2(4)
S(9)	0.365(2)	0.411(2)	0.004(3)	6.0(5)
S(10)	0.328(2)	0.330(1)	0.470(3)	4.4(4)
S(11)	0.125(2)	0.2453(7)	-0.196(2)	3.3(3)
S(12)	0.090(2)	0.1833(9)	0.193(3)	3.4(3)
S(13)	-0.151(2)	0.0842(11)	-0.454(3)	4.0(3)
S(14)	-0.197(2)	0.025(1)	-0.075(3)	4.7(4)
S(15)	-0.435(2)	-0.0449(13)	-0.727(3)	4.7(4)
S(16)	-0.484(2)	-0.1081(11)	-0.306(3)	3.0(3)
O(3)	-0.247(4)	-0.393(2)	-0.164(5)	3.000
O(4)	-0.279(2)	-0.391(1)	-0.407(4)	3.000
O(5)	-0.364(3)	-0.470(2)	-0.109(4)	3.000
O(6)	-0.269(2)	-0.477(1)	-0.157(4)	3.000
C(1)	-1.015(4)	-0.166(2)	-0.686(6)	3.000
C(2)	-1.067(4)	-0.177(2)	-0.498(6)	3.000
C(3)	-0.813(6)	-0.017(3)	-0.456(9)	3.000
C(4)	-0.820(5)	-0.047(3)	-0.276(8)	3.000
C(5)	-0.606(5)	0.104(3)	-0.172(8)	3.000
C(6)	-0.480(6)	0.171(4)	-0.044(9)	3.000
C(7)	-0.262(5)	0.293(4)	0.065(10)	3.000
C(8)	-0.266(6)	0.267(4)	0.234(9)	3.000
C(9)	-0.097(5)	0.464(3)	0.281(8)	3.000
C(10)	0.058(4)	0.535(2)	0.327(6)	3.000
C(11)	0.106(4)	0.552(2)	0.552(6)	3.000
C(12)	0.060(4)	0.471(2)	0.628(6)	3.000
C(13)	-0.106(5)	0.435(3)	0.518(7)	3.000
C(14)	0.431(4)	0.472(2)	0.288(6)	3.000

atom	x	y	z	B _{eq}
C(15)	0.488(4)	0.405(2)	0.423(6)	3.000
C(16)	0.251(5)	0.305(3)	0.040(8)	3.000
C(17)	0.232(6)	0.273(3)	0.213(9)	3.000
C(18)	0.032(5)	0.177(3)	-0.098(8)	3.000
C(19)	-0.084(6)	0.108(4)	-0.189(9)	3.000
C(20)	-0.304(6)	0.005(4)	-0.488(9)	3.000
C(21)	-0.340(5)	-0.024(4)	-0.298(9)	3.000
C(22)	-0.463(5)	-0.169(3)	-0.718(7)	3.000
C(23)	-0.606(4)	-0.223(2)	-0.893(6)	3.000
C(24)	-0.648(4)	-0.308(2)	-0.821(6)	3.000
C(25)	-0.587(4)	-0.278(2)	-0.565(6)	3.000
C(26)	-0.460(5)	-0.201(3)	-0.532(8)	3.000

表 B.5: β'' -(C5ET)₂ReO₄ の原子座標と異方性温度因子

データ収集温度：293K、空間群 P1

atom	x	y	z	B _{eq}
Re(1)	0.5000	0.5000	0.5000	8.00(5)
S(1)	-0.1233(6)	-0.1943(4)	-0.0901(8)	5.1(1)
S(2)	-0.1550(7)	-0.2719(5)	0.3705(10)	6.3(2)
S(3)	0.1144(6)	-0.0490(4)	0.1917(8)	4.01(12)
S(4)	0.0825(5)	-0.1096(3)	0.5791(8)	3.52(11)
S(5)	0.4025(6)	0.1078(4)	0.4543(8)	4.27(12)
S(6)	0.3627(6)	0.0502(3)	0.8467(8)	3.66(11)
S(7)	0.6873(6)	0.2433(4)	0.6803(8)	4.11(12)
S(8)	0.6406(6)	0.1776(3)	1.1037(8)	4.38(12)
O(3)	0.529(3)	0.466(2)	0.203(4)	3.255
O(4)	0.454(3)	0.491(2)	0.271(4)	3.255
C(1)	-0.257(3)	-0.284(2)	-0.050(5)	10.2(9)
C(2)	-0.247(3)	-0.325(2)	0.110(4)	8.9(8)
C(3)	-0.023(2)	-0.1446(12)	0.166(3)	3.4(4)
C(4)	-0.035(2)	-0.1757(12)	0.345(3)	3.2(4)
C(5)	0.182(2)	-0.0351(12)	0.464(3)	2.7(4)
C(6)	0.302(2)	0.0311(11)	0.573(3)	2.9(4)
C(7)	0.540(2)	0.1590(12)	0.680(3)	3.0(4)
C(8)	0.519(2)	0.1318(11)	0.860(3)	3.1(4)
C(9)	0.682(2)	0.3321(12)	0.904(3)	4.0(5)
C(10)	0.819(3)	0.406(1)	0.947(4)	6.2(6)
C(11)	0.877(3)	0.430(2)	1.185(5)	7.9(8)
C(12)	0.834(2)	0.347(2)	1.261(4)	6.0(6)
C(13)	0.678(2)	0.3017(11)	1.116(3)	3.7(4)

表 B.6: β'' -(C5ET)₂ReO₄ の原子座標と異方性温度因子

データ収集温度：273K、空間群 P1

atom	x	y	z	B _{eq}
Re(1)	0.361(1)	1.1137(7)	0.141(2)	3.7(1)
S(1)	-0.270(3)	0.424(2)	-0.444(4)	3.0(6)
S(2)	-0.305(3)	0.343(2)	0.035(5)	3.7(6)
S(3)	-0.031(3)	0.570(2)	-0.152(4)	2.3(5)
S(4)	-0.066(3)	0.507(2)	0.239(4)	2.7(5)
S(5)	0.256(3)	0.728(2)	0.120(4)	3.1(6)
S(6)	0.193(3)	0.669(2)	0.484(4)	2.0(4)
S(7)	0.546(3)	0.858(2)	0.351(4)	1.9(5)
S(8)	0.478(3)	0.794(2)	0.761(4)	3.0(6)
S(9)	1.032(4)	0.883(3)	0.312(6)	5.5(9)
S(10)	0.963(4)	0.823(2)	0.779(5)	4.6(8)
S(11)	0.780(4)	0.726(2)	0.115(5)	4.3(7)
S(12)	0.726(3)	0.674(2)	0.496(4)	3.2(6)
S(13)	0.480(3)	0.565(2)	-0.198(4)	2.7(6)
S(14)	0.441(3)	0.516(2)	0.221(4)	2.7(6)
S(15)	0.202(3)	0.437(2)	-0.457(4)	2.7(5)
S(16)	0.162(3)	0.379(2)	-0.003(4)	3.3(6)
O(1)	0.14(2)	1.04(1)	0.01(3)	22(5)
O(2)	0.50(1)	1.102(8)	0.12(2)	-3(2)
O(3)	0.3990	1.2240	0.1370	3.305
O(4)	0.38(1)	1.133(7)	0.39(2)	12(3)
C(1)	-0.433(9)	0.349(5)	-0.44(1)	2(1)
C(2)	-0.40(1)	0.299(6)	-0.25(1)	1(1)
C(3)	-0.159(7)	0.474(4)	-0.16(1)	0(1)
C(4)	-0.197(6)	0.443(4)	-0.045(9)	-0.1(9)
C(5)	0.02(1)	0.585(6)	0.12(1)	2(1)
C(6)	0.142(7)	0.644(4)	0.23(1)	0(1)
C(7)	0.373(7)	0.771(4)	0.285(9)	0(1)
C(8)	0.35(1)	0.754(6)	0.53(1)	3(1)
C(9)	0.55(2)	0.95(1)	0.57(2)	3(3)
C(10)	0.53(1)	0.917(6)	0.75(1)	1(1)
C(11)	0.68(1)	0.966(8)	0.96(2)	4(2)
C(12)	0.74(1)	1.053(7)	0.86(2)	4(2)
C(13)	0.6050	1.0190	0.6380	3.305
C(14)	1.09(1)	0.960(8)	0.60(2)	4(2)

atom	x	y	z	B _{eq}
C(15)	1.10(2)	0.90(1)	0.68(3)	6(3)
C(16)	0.883(9)	0.791(5)	0.27(1)	1(1)
C(17)	0.88(1)	0.767(6)	0.53(1)	2(1)
C(18)	0.65(1)	0.654(8)	0.21(2)	4(2)
C(19)	0.54(1)	0.587(6)	0.13(1)	4(2)
C(20)	0.319(7)	0.489(4)	-0.200(9)	0(1)
C(21)	0.300(6)	0.459(4)	-0.053(9)	-0.8(9)
C(22)	0.17(1)	0.305(8)	-0.48(2)	7(2)
C(23)	0.05(1)	0.260(6)	-0.59(1)	0(1)
C(24)	0.02(2)	0.21(1)	-0.45(3)	7(5)
C(25)	0.016(9)	0.216(6)	-0.29(1)	2(1)
C(26)	0.179(8)	0.292(5)	-0.21(1)	0(1)

付録C 相転移による結晶の破損

β' -(C5ET)₂ClO₄ の $T = 188\text{K}$ 構造相転移による結晶の破損を実験の前後の結晶の状態を参考程度に添付した。実験前の結晶の状態を図 C.1 に示した。実験後の結晶の状態を図 C.2 から図 C.4 に示した。



図 C.1: before

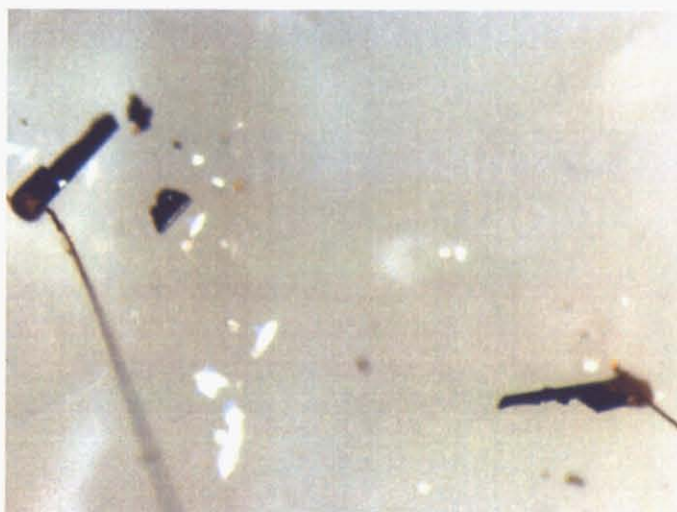


図 C.2: after1

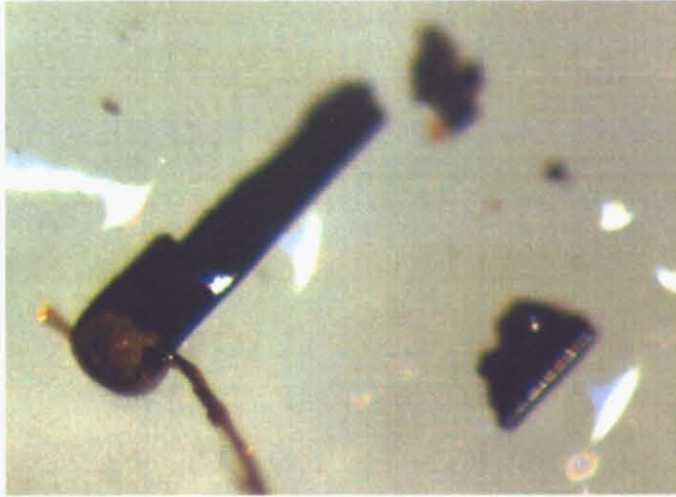


図 C.3: after2



図 C.4: after3

1.1	ドナー分子の分子構造	4
2.1	Zaanen-Sawatzky-Allen の相図	12
2.2	概念的な相図	12
2.3	電子のゼーマン分裂	17
2.4	ジョルダン曲線 C	19
2.5	双極性物質の複素誘電率の実部の概念図	23
2.6	Debye 型誘電率の実部 (a) と虚部 (b)	23
2.7	(C5ET) ₂ ClO ₄ の電気抵抗率	25
3.1	ドナー分子 C5ET の合成スキーム	27
3.2	電気抵抗率の測定	28
3.3	誘電率の測定	30
4.1	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の面内抵抗率	32
4.2	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の面間と面間抵抗率	33
4.3	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の面間と面間規格化抵抗率	34
4.4	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の磁化率の温度依存性	35
4.5	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の磁化率の最適化	36
4.6	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の静磁化率	37
4.7	β'' -(C5ET) ₂ ReO ₄ の磁化率の最適化	39
4.8	ClO ₄ 塩と ReO ₄ 塩の $\frac{1}{\chi}$ - T プロット	40
4.9	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の格子定数の温度依存性	42
4.10	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の室温でのバンド構造と移動積分	43
4.11	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の 100K でのバンド構造と移動積分	43
4.12	β'' -(C5ET) ₂ ReO ₄ の格子定数の温度依存性	45
4.13	β'' -(C5ET) ₂ ReO ₄ の室温でのバンド構造と移動積分	46
4.14	β'' -(C5ET) ₂ ReO ₄ の 273K でのバンド構造と移動積分	46
4.15	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ のラマンスペクトル	49
4.16	C5ET 塩と C5ET のラマンスペクトル	50
4.17	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の光学伝導度 (\parallel max)	51
4.18	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の光学伝導度 (\perp max)	52
4.19	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の ESR 強度 (スピン磁化率) の温度依存性	54
4.20	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の ESR 線幅の温度依存性	54
4.21	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の ESR g 値の温度依存性	55
4.22	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の面間誘電率の実部	57
4.23	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の面間誘電率の虚部	58
4.24	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の面間誘電率の虚部から求めた電気抵抗率全般	59
4.25	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ 面間抵抗率	60
4.26	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の面間誘電率の周波数依存性	61
4.27	β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の誘電応答の緩和時間と静誘電率 ϵ_{st}	62

4.28 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の誘電応答の緩和時間の分布	63
4.29 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の面内誘電率の実部	64
4.30 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の面内誘電率の虚部	65
4.31 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の周波数 1000kHz での複素誘電率	66
4.32 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の面内方向の抵抗率	67
A.1 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の結晶短軸の光学伝導度	71
A.2 β'' -(C5ET) ₂ ClO ₄ の結晶長軸方向の光学伝導度	72
C.1 before	83
C.2 after1	83
C.3 after2	84
C.4 after3	84

3.1	$(\text{C5ET})_x(\text{ET})_{2-x}\text{ClO}_4$ の作成	30
4.1	$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ と $\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ReO}_4$ 塩の最適化	38
4.2	ClO_4 塩と ReO_4 塩の Curie-Weise 則による比較	40
4.3	$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の結晶学的データ	44
4.4	$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ReO}_4$ の結晶学的データ	47
4.5	$(\text{C5ET})_x(\text{ET})_{2-x}\text{ClO}_4$ の作成	68
5.1	$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の結晶中での電荷分離と役割	69
B.1	$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の原子座標と異方性温度因子	73
B.2	$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の原子座標と異方性温度因子	75
B.3	$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の原子座標と異方性温度因子	76
B.4	$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ClO}_4$ の原子座標と異方性温度因子	78
B.5	$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ReO}_4$ の原子座標と異方性温度因子	80
B.6	$\beta''\text{-(C5ET)}_2\text{ReO}_4$ の原子座標と異方性温度因子	81