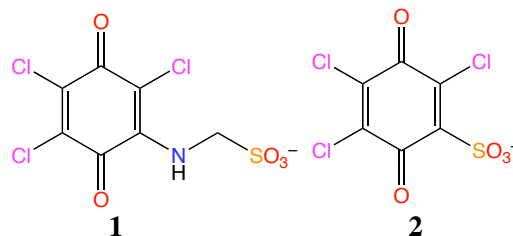


### 3A05 弱いアクセプターアニオンとその電荷移動塩の構造と物性

(兵庫県立大院物質理) ○ 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一

【はじめに】弱い CT 錯体では、弱いアクセプターはドナーと相互作用することによって  $\delta \ll 1$  の電荷をドナーから受け取る。この場合、ほとんどの錯体ではドナーとアクセプターは交互に積み重なり、伝導性は示さない。一方、強い CT 錯体では、そのほとんどの場合、アクセプターまたはアニオンは整数個の電子をドナーから受け取ることが多い。強い CT 錯体では、バンド計算を行うとフェルミ面が得られる場合でも、実際は絶縁体になる場合が多くあり、その基底状態は Mott 絶縁体、電荷整列、反強磁性、CDW、SDW など多岐に渡る。さて、この絶縁体から電子を一部引き抜くことにより、高伝導性や超伝導が実現する可能性があることが示唆されていて、実際にいろいろな方法が試みられているが、方法の確立までには至っていないようである。私達は一昨年より  $-(1+\delta)$  の価数をもつアニオンを作ることによって部分ドーピングの実現を試みている。具体的には、弱いアクセプターにアニオンとなる置換基を導入し、これを対イオンとする CT 錯体の作成を試みた。弱いアクセプター部はドナーとの相互作用によって  $-\delta$  [ $\delta \ll 1$ ] の価数を持つ可能性があり、アニオン部は  $-1$  価の価数を持つため、全体で  $-(1+\delta)$  の価数を持つことになる。今回は **1** の BEDT-TTF (ET) 塩の圧力下伝導度測定の結果および **2** の合成と性質および TTF、TMTSF および ET の構造や物性について報告する。



【実験】村田式圧力セルを用いて、 $\beta$ - $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>(**1**) $\cdot$ 0.5H<sub>2</sub>O (**3**)と  $\beta''$ -(ET)<sub>2</sub>(**1**) $\cdot$ CH<sub>3</sub>OH (**4**)に 15 および 13 kbar までの静水圧を印加して電気抵抗率測定を行った。また単結晶の ESR 測定を行った。**2** の合成はまず、クロラニル(CA)と NaHSO<sub>3</sub> を K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 存在下 DMF 中で加熱攪拌することにより H2 のヒドロキノン体を得て、PPh<sub>4</sub>Br との塩交換により PPh<sub>4</sub> 塩とし、それを DDQ 酸化することによって PPh<sub>4</sub>**2** を得た。確認は X 線構造解析により行った。CV の測定を行ったところ、 $E_1 = -0.53$  V (**1**),  $-0.34$  V (**2**) vs. SCE in PhCN で、これは CA の値よりそれぞれ 0.35 V, 0.16 V 低かった。複分解により TTF 塩を、定電流法により TMTSF 塩および ET 塩を得た。

#### 【結果と考察】

#### 1. $\beta$ - $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>(**1**) $\cdot$ 0.5H<sub>2</sub>O(**3**)と $\beta''$ -(ET)<sub>2</sub>(**1**) $\cdot$ CH<sub>3</sub>OH(**4**)の圧力下伝導度および ESR 測定

結果を図 1 および 2 に示す。圧力によりどちらの塩でも MI 転移温度の若干の減少が見られたが、この程度の圧では絶縁化を抑えることはできず、低温まで金属状態にはならなかった。単結晶の ESR 測定の結果、**3, 4** とも ET に基づくと思われる 1 本のピークのみが得られ ( $g = 2.0065, 2.0066$ ;  $\Delta H_{pp} = 7.8, 12.0$  G)、アニオンラジカルに基づくピークは観測されなかった。これよりどちらの塩でも、アクセプター部が受け取っている電子は

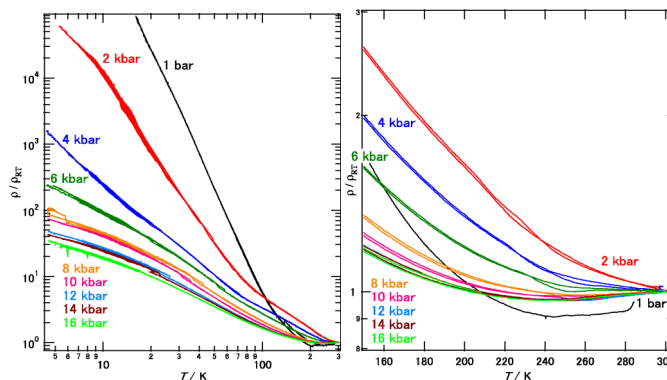


図 1  $\beta$ - $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>(**1**) $\cdot$ 0.5H<sub>2</sub>O の伝導度の圧力依存

非常に僅かかほぼゼロであることが分かった。

## 2. PPh<sub>4</sub>2 ( $R = 0.070$ )

X線構造解析の結果、**2** は face-to-face dimer を形成し、その面間距離は 3.489 Å と Cl⋯Cl 間の van der Waals 距離よりも 0.11 Å 短く、若干の相互作用があると思われる。

## 3. (TTF)(2) ( $R = 0.068$ )

TTF はダイマーを形成し、アニオンによって取り囲まれ孤立していた。**2** のキノン骨格はケトンに境にして少し折れ曲がっていて (154.5°)、1次元スタックを形成していた。その面間距離は 3.449 Å と 3.714 Å であり、前者は Cl⋯Cl 間の van der Waals 距離よりも 0.15 Å 短かった。

## 4. (TMTSF)(2)·0.5PhCl ( $R = 0.066$ )

TMTSF は強い face-to-face dimer を形成して (3.460 Å)、アニオンもダイマーを形成し (3.467 Å)、少しずつながらも 1次元スタックを形成していた (TMTSF と **2** との面間距離は 3.553 Å)。

## 5. (ET)(2)<sub>2</sub> ( $R = 0.069$ )

ドナーはジカチオンになっていた。空間群は  $C2/m$  で結晶学的にはドナー1/4 アニオン半分が独立で、アニオンの分子平面は鏡面に乗っていた。アニオンは 1次元にスタックしているように見えるが、面間距離は 3.843 Å と長く、相互作用はほとんどないようであった。このアニオンカラムを作る隙間に ET ジカチオンは位置し、孤立していた。

## 6. $\alpha'''$ -(ET)<sub>3</sub>(2)<sub>2</sub> ( $R = 0.073$ )

結晶構造を図 3 に示す。ドナー 3 分子とアニオン 2 分子が結晶学的に独立で、アニオンは 1次元にスタックしているが、面間距離は長く、相互作用はそれほど強くないと考えられる。ドナーは  $\alpha'''$ -型配列を取っていた (図 4)。抵抗率測定の結果、 $\rho_{RT} = 0.083 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $E_a = 0.032 \text{ eV}$  と半導体ではあったが伝導度は比較的良好であった。しかし、バンド計算の結果フェルミ面は無く、バンド絶縁体であることが示唆された。磁化率測定の結果 (図 5)、ET 6 分子当たり約 1 つの Curie Spin が観測された ( $C = 0.087 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$ ,  $\theta = -8.5 \text{ K}$ ,  $a_{T\text{-independent}} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ )。詳細については当日報告する。

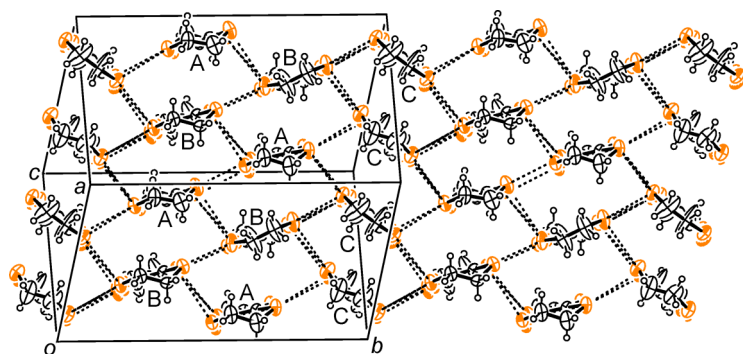


図 4  $\alpha'''$ -(ET)<sub>3</sub>(2)<sub>2</sub> のドナー配列

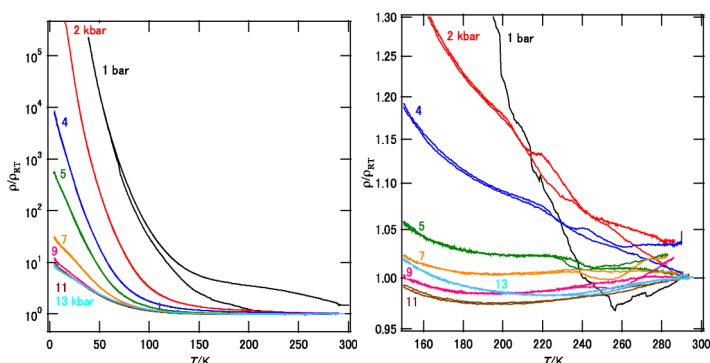


図 2  $\beta''$ -(ET)<sub>2</sub>(1)·CH<sub>3</sub>OH の伝導度の圧力依存

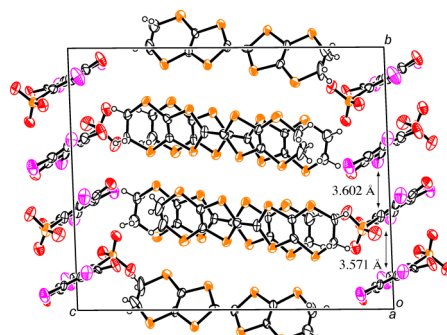


図 3  $\alpha'''$ -(ET)<sub>3</sub>(2)<sub>2</sub> の結晶構造

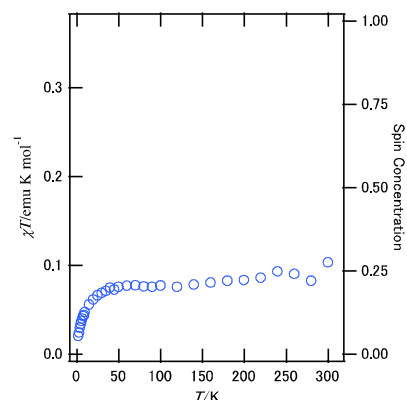


図 5  $\alpha'''$ -(ET)<sub>3</sub>(2)<sub>2</sub> の磁化率