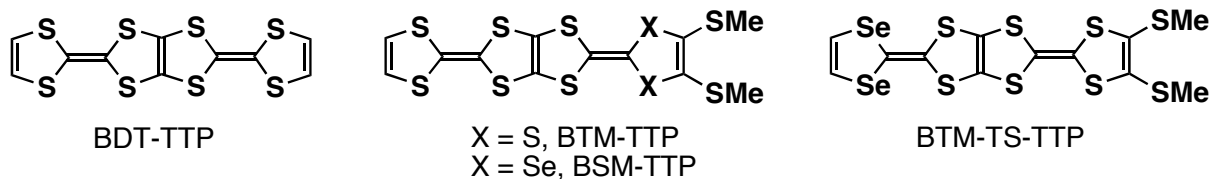


4P011 BTM-TS-TTP 導体の構造と電気物性

(愛媛大院理工¹, 大阪電通大工², 阪府大院理³, JST-CREST⁴)

保田三沙貴¹, 藤原絵美子^{2,3}, 青沼秀児², 藤原秀紀^{3,4}, 杉本豊成^{3,4},
○御崎洋二^{1,4}

【序】当研究室では、これまでに二分子の TTF が融合した BDT-TTP ならびにその誘導体を合成し、それらをドナーとして用いた CT 錯体及びラジカル塩の構造と物性について検討したところ、様々な TTP 誘導体が低温まで金属的な分子性金属を与えることを報告してきた。無置換の BDT-TTP は対イオンの大きさや形状に関係なく β 型の分子配列を示す傾向があるが、ビス(メチルカルコゲノ)基を持つ TTP 誘導体(BTM-TTP, BSM-TTP)では、多くの TTP 系導体に見られるような「自己凝集能」を示さず、様々な分子配列を有する塩を与えることが明らかとなっている。例えば、同じ八面体アニオンを用いた場合でも BTM-TTP では β 型と θ 型、BSM-TTP では β ”型、 θ 型、一次元積層型の分子性導体が得られる[1]。今回我々は、BTM-TTP の無置換の 1,3-ジチオール環中の硫黄をセレンに置き換えた BTM-TS-TTP をドナーとして用いた分子性導体の開発を行ったところ、(BTM-TS-TTP)₄PF₆ の単結晶を得ることに成功したので、その構造と電気物性について報告する。



【結果と考察】結晶育成は 1,2-ジクロロエタン中、Bu₄NPF₆ を用いた電解法により行った。X 線構造解析によると BTM-TS-TTP 分子は結晶学的に二分子独立であり(分子 A, B と称する)、これらの分子の分子構造に大きな差はない。一方、PF₆⁻アニオンは対称心上にある。ドナー分子は *ab* 面内に二次元伝導層を形成しており(Figure 1)、アニオンはドナー層間に存在し、絶縁層を形成しているが、4:1 塩ということもあり、ドナー層間に若干の HOMO-HOMO 相互作用がアニオンの隙間を通じて存在することが示唆された($S = 0.08\text{-}0.20 \times 10^{-3}$)。Figure 2a に示すようにドナー分子配列は β 型である。BTM-TS-TTP 分子は面間距離 3.53–3.59 Å で積層しており、カラム内での積層様式は分子 AA, BB が head-to-tail, AB が head-to-head である。分子長軸方向のずれは 1.61–1.74 Å といずれも 1,3-ジチオール環の約半分である(Figure 2b)。一方、分子短軸方向のずれは 0.02–0.15 Å と非常に小さな値であった。重なり積分の計算

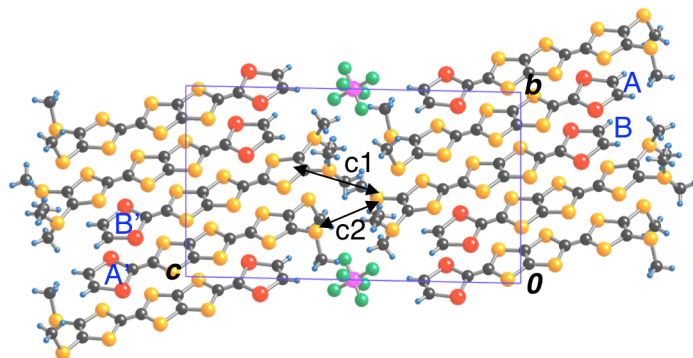


Figure 1. Crystal structure of (BTM-TS-TTP)₄PF₆.

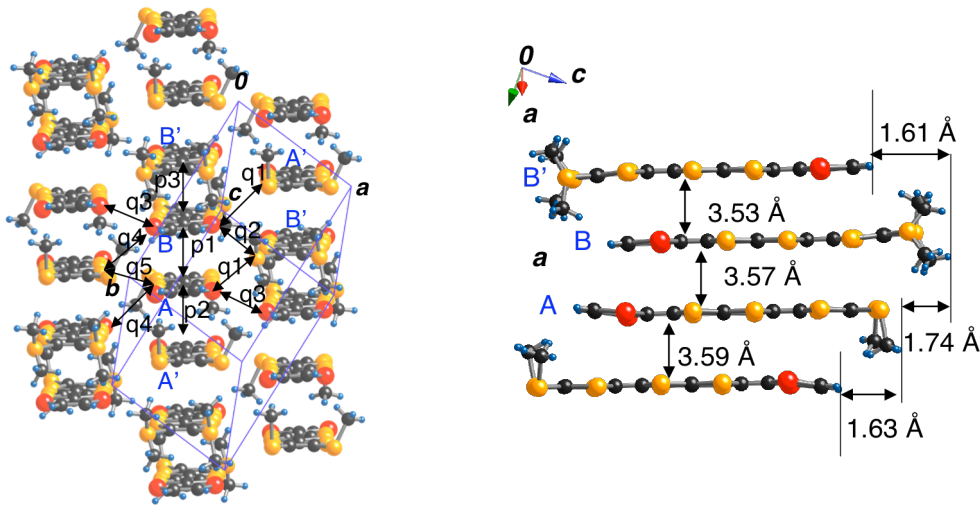


Figure 1. (a) Donor sheet structure of (BTM-TS-TTP)₄PF₆ viewed along molecular long axis, and (b) stacking structure in the stack. The calculated overlap integrals are $p_1 = 24.3$, $p_2 = 35.5$, $p_3 = 27.5$, $q_1 = -5.5$, $q_2 = 0.8$, $q_3 = 0.4$, $q_4 = -9.6$, $q_5 = 2.9 \times 10^{-3}$.

結果によると積層内ではある程度四量化しており ($S = 24.3-35.5 \times 10^{-3}$), もっとも大きな side-by-side 相互作用 ($S = -9.6 \times 10^{-3}$) は積層内の相互作用の 25-40%であった。この結果を基にバンド計算を行ったところ, 二次元的な閉じたフェルミ面を有することが示唆された。

この塩の単結晶における伝導度測定を四端子法により検討したところ, 室温において 60 S cm^{-1} の高伝導性を示した。電気抵抗の温度依存性を調べたところ, 5 K まで金属的な伝導挙動を示した (Figure 4)。また, 室温と 5 K での抵抗の比は 880 と非常に大きな温度依存性を示すことが明らかとなった。

【謝辞】 Rigaku AFC-8 MERCURY CCD を用いた X 線結晶構造解析でお世話いただいた分子科学研究所の高橋一志博士 (現東大物性研), 小林速男教授に深く感謝致します。

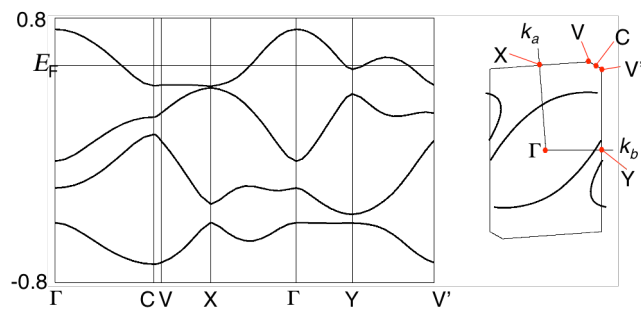


Figure 3. Calculated energy dispersion and Fermi surface of (BTM-TS-TTP)₄PF₆.

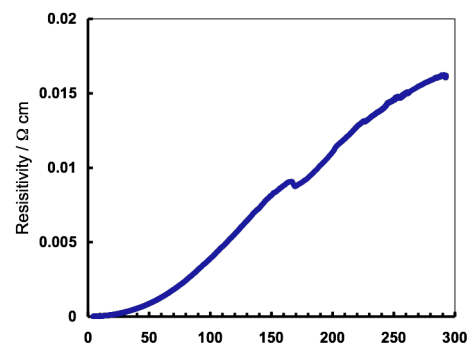


Figure 4. Conducting behavior of (BTM-TS-TTP)₄PF₆.

[1] 野田, 御崎, 田中, 分子構造総合討論会 2004, P026; 辻, 保田, 藤原, 杉本, 藤原, 青沼, 御崎, 分子構造総合討論会 2006, 2P014.