

# BEDT-TTF とハロゲン化銅を構成分子とする 新規分子性伝導体の開発

(東北大学院・理) ○久保 和也、宮坂 等、山下 正廣

**【序】** ドナー性分子性伝導体の構成分子である BEDT-TTF 分子 (図 1) は、結晶中でのドナー配列により、超伝導や金属伝導など多様な物性を発現する。BEDT-TTF からなるラジカルカチオン塩の物性は、対アニオンの種類により変化させることができる。一般的に、BEDT-TTF のラジカルカチオン塩は、電解結晶法により作成される。電解結晶成長により多彩な結晶が得られる反面、対アニオンの種類は電気化学的に安定な分子に限られる。そこで、BEDT-TTF とハロゲン化銅(II)の化学的な酸化還元反応により、銅二核錯体  $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ; 図 1) を対アニオンとして有する新しいラジカルカチオン塩の合成を試みた。このような二核錯体アニオンは、金濱らの報告から BEDT-TTF 分子とアニオン間に結合を有する特異な分子性伝導体を形成する可能性がある[1]。さらに化学的な酸化法を用いることから、 $[\text{BETS}]_2(\text{FeBr}_{4-x}\text{Cl}_x)$  [2] のような混晶の作成も容易になる。本研究では、銅二核錯体に対アニオンとして有する混晶、 $[\text{BEDT-TTF}]_6[\text{Cu}_2\text{Br}_4]_{0.2}[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]_{1.8}$  (**1**) および、 $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$  (**2**) の作成に成功したので、その結晶構造、伝導度、ならびに電子状態を検討し、その結果を報告する。

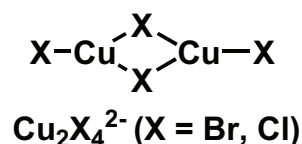
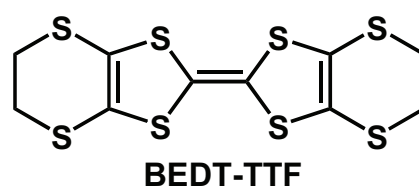


図 1 BEDT-TTF と銅二核錯体  
アニオンの構造

**【合成】**  $\text{CuBr}_2$  のメタノール(MeOH)溶液 (1 mmol)と  $\text{CuCl}_2$  の MeOH 溶液 (1 mmol)の混合溶液 A ( $\text{CuBr}_2:\text{CuCl}_2 = 6:4$ , 10ml)を調整した。その溶液と、BEDT-TTF の THF 溶液 (10 ml, 0.02 mmol)の間に MeOH/THF の 1:1 溶液 (10ml) を加え一週間拡散させることにより、**1** の結晶を得た。組成の決定は X 線構造解析により行った。また、混合溶液 A の比率を  $\text{CuBr}_2:\text{CuCl}_2 = 2:8$  とすることにより、**2** の単結晶を得た。

**【結果と考察】(結晶構造)** 図 1 は、混晶 **1** の臭素と塩素の比が 1 : 9 の構造である。BEDT-TTF 分子の層と  $\text{Cu}_2\text{X}_4^{2-}$  錯体から形成される層からなる、分離積層型構造である。BEDT-TTF 層の配列は、 $\alpha$  型に類似している分子配列である(図 2)。アニオン錯体部分は、非常に大きなディスオーダーが見られるものの、目的とする混晶が得られた。臭素と塩素の絶対配置は決められていない。この結晶には、BEDT-TTF とアニオン間に結合は存在しなかった。結晶 **2** の分子配列は、**1** と類似の分離積層型構造であった。アニオン部分のディスオーダーはみられなかった。BEDT-TTF 層には、van der Waals 半径の和よりも短い硫黄間の相互作用(< 3.7 Å)が多数見られる(**1**: 3.259-3.580 Å, **2**: 3.285-3.582 Å)。

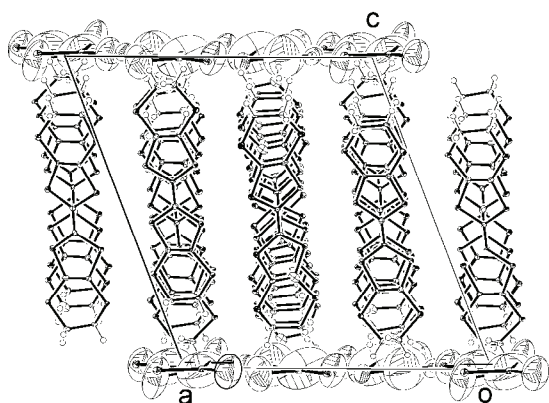


図1 1の結晶構造

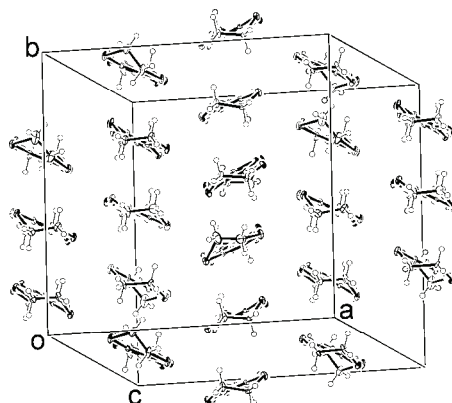


図2 1のドナー配列

**(重なり積分)** ラジカルカチオン塩 **1** と **2** の結晶中におけるドナー分子の重なり積分を、得られた結晶を基に、拡張ヒュッケル法を用いて計算した。図3に、**1** と **2** のドナー分子配列の模式図、表1に各方向の重なり積分の値を示す。この計算結果から、*ab*面に平行な方向に、二次元的相互作用を有するドナー層が形成されていることがわかった。**1**に比べ**2**の重なり積分が、全体的に大きくなっている。

**(電気伝導度)** 電気伝導度の温度変化を **1** は交流4端子法、**2** は交流二端子法により測定した。**1** と **2** ともに、半導体的挙動 (**1**:  $\rho_{\text{rt}} = 0.3 \Omega \text{ cm}$ ,  $E_a = 0.08 \text{ eV}$ ; **2**:  $\rho_{\text{rt}} = 0.4 \Omega \text{ cm}$ ,  $E_a = 0.05 \text{ eV}$ )を示した。詳しい電子状態は当日報告する。

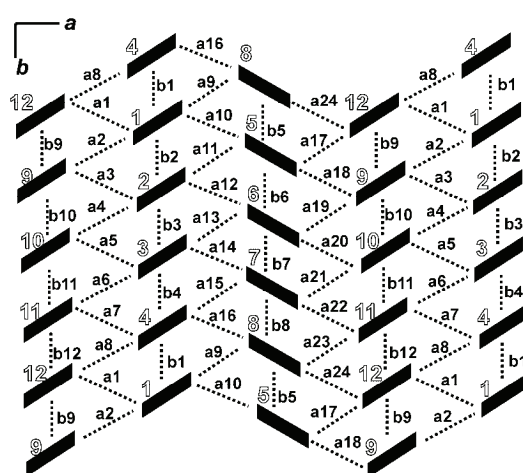


図3 1と2のドナー配列の模式図

表1 ラジカルカチオン塩 **1** と **2** におけるドナー分子どうしの重なり積分  $S (\times 10^3)$

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>		
a1	2.7	-2.7	a13	-0.3	-55	b1	-4.5	8.6
a2	-1.8	-9.8	a14	0.8	3.9	b2	0.09	0.4
a3	-1.1	25	a15	-3.2	63	b3	3.8	4.7
a4	3.3	-90	a16	1.5	19	b4	-0.8	3.6
a5	-2.4	18	a17	-0.4	64	b5	2.4	6.4
a6	3.6	-89	a18	-1.5	19	b6	1.4	13
a7	-1.1	26	a19	3.2	63	b7	1.3	5.6
a8	-1.8	-9.8	a20	-0.6	3.9	b8	1.4	13
a9	0.4	64	a21	0.4	-55	b9	-4.5	3.6
a10	-0.2	-4.0	a22	-0.5	-1.4	b10	-0.5	4.7
a11	-0.4	38	a23	0.4	39	b11	-5.4	0.4
a12	0.5	-1.4	a24	0.2	-3.9	b12	0.08	8.0

【参考文献】 [1] R. Kanehama *et al.* *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7173. [2] H. Kobayashi *et al.* *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5265.