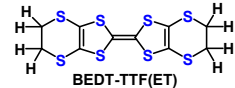


(名城大学 総合研究所)

齋藤軍治

1) 電荷移動錯体: 電荷移動量、積層様式による機能材料の探索法

電荷移動錯体 ($D^{d+} \cdot A^{d-}$ δ : 電荷移動量) の機能性は、 δ と成分分子 D(ドナー), A(アクセプター) の積層様式(主に交互積層と分離積層の2種がある)に依存する。1) 交互積層では δ の制御により強磁性体、強誘電体、中性-イオン性相転移系、非線形光学材料が可能である。2) (均一)分離積層での機能性は多彩で、a) $\delta = 1$ で Mott 絶縁体、反強磁性体(弱強磁性体)、強磁性体、スピンパリエルス系、スピンラダーなど、b) $1 > \delta \geq \delta_c$ (下部臨界値) で金属、超伝導体、絶縁体(パリエルス型、電荷秩序型、イオン秩序型など)、ダイマー型 Mott 絶縁体、スピン液体、スピンラダーなどがある。c) $\delta < \delta_c$ の電荷移動量が小さい組み合わせでは、分離積層様式が不安定となる。・ δ が小さいながら分離積層をとる錯体(C_{60} 錯体など)は、FET チャンネルや太陽電池の素材に適す(励起状態でのキャリア輸送素材)。具体的には、D と A の酸化還元電位、分子の自己凝集能、錯体の電荷移動吸収エネルギーを用い、さらに目的とする機能の必須パラメータを加味することにより、導電体、金属(LB 膜、RDP 膜、有機 FET 電極など)、相転移系(中性-イオン性、電場・光誘起金属-絶縁体など)、双安定系やスイッチ・メモリー材料を開発している[1]。



2) 二次元金属・超伝導体の設計指針と開発

TTF-TCNQ など多くの有機金属は低次元の電子状態を持つが故に金属状態は不安定で、金属-絶縁体(MI)転移が起こり超伝導体化を阻害する。「分子周縁をアルキルカルコゲノ基で付加修飾すると、分子間原子接触の増加により集合体の電子状態次元性が増し、フェルミ面が二次元となり MI 転移が抑制される」。これに基づき、BEDT-TTF(ET)分子を用いた二次元金属、ET 系超伝導体が展開した。ET 分子の非平面性に加え、電子密度の低い外側硫黄を用いた分子間硫黄...硫黄原子接触はトランスファー積分 t の大きくない二次元導体を、また狭いバンド幅 W とそれにほぼ等しい on-site Coulomb 反発エネルギー U により Mott 絶縁体となり易い金属を与える。代表的 10 K 級 ET 超伝導体として 4 種の κ -(ET) $_2$ CuXY がある(表 1、1~4)。それらの抵抗温度依存性を図 1 に示す。1 の伝導挙動は最も Mott 絶縁体から離れ、金属→超伝導の変化を示す。2 と 3 の伝導挙動は似ているが、2 は室温近傍で金属挙動を示す。4 は常圧で Mott 絶縁体で反強磁性体(22 K)に転移するが、微小加圧で半導体→金属→超伝導相と反強磁性相の共存相→半導体と複雑な変化を示す。

表 1. 10K 級 ET 超伝導体(1~4)と Mott 絶縁体 κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ (5)

Number in Fig. 1 and Ligand	Ligand		T_c /K H-salt	t/t'	U/W
	X	Y			
1) Cu(CN)[N(CN) $_2$]	CN	N(CN) $_2$	11.2	0.66-0.71	0.86
2) Cu(NCS) $_2$	SCN	NCS	10.4	0.82-0.86	0.81
3) Cu[N(CN) $_2$][Br]	N(CN) $_2$	Br	11.8	0.68	0.89
4) Cu[N(CN) $_2$][Cl]	N(CN) $_2$	Cl	12.8(0.03GPa)	0.75	0.91
5) Cu $_2$ (CN) $_3$	CN	CN	2-3, 6.8-7.3	1.06	0.89

配位子 X は Cu(I) とジグザグ無限鎖を形成し、配位子 Y は無限鎖中の Cu(I) にペンダントとして配位する。ET 分子の形成する厚い二次元伝導層と平面陰イオン層が交互に積層し(図 2 左)、陰イオン鎖が形成する隙間に ET 分子ダイマーが位置する(図 2 右)。この隙間を大きくすると、ET ダイマー間トランスファー積分が小さくなり、フェルミ準位での状態密度が大きくなり T_c の上昇が予想される。陰イオン隙間を広げることには W の減少に相当し、高い T_c を得るには金属と Mott 絶縁体の境界領域を探索することになる。

配位子 X は Cu(I) とジグザグ無限鎖を形成し、配位子 Y は無限鎖中の Cu(I) にペンダントとして配位する。ET 分子の形成する厚い二次元伝導層と平面陰イオン層が交互に積層し(図 2 左)、陰イオン鎖が形成する隙間に ET 分子ダイマーが位置する(図 2 右)。この隙間を大きくすると、ET ダイマー間トランスファー積分が小さくなり、フェルミ準位での状態密度が大きくなり T_c の上昇が予想される。陰イオン隙間を広げることには W の減少に相当し、高い T_c を得るには金属と Mott 絶縁体の境界領域を探索することになる。

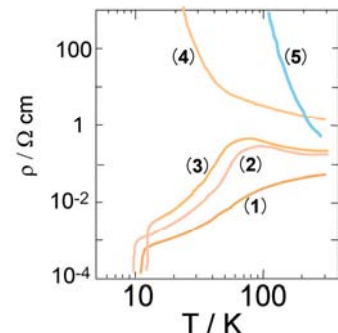
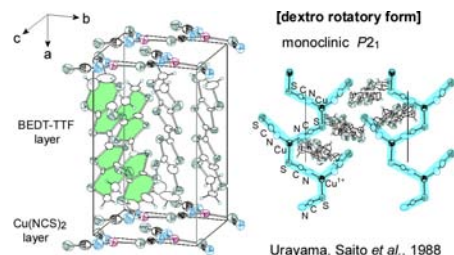
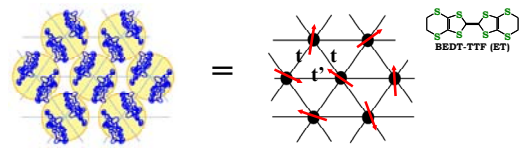


図 1. 抵抗の温度依存性

図 2. 左) κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$ の ET 伝導層/陰イオン絶縁層の積層構造、右) a 軸投影図(陰イオン(青)と ET ダイマー(左図 緑色)の配置関係を表示)

3) Mott 絶縁体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の混晶系、スピン液体、超伝導

1~4 と類似の結晶構造をもつ Mott 絶縁体 **5** の陰イオンは、1~4 よりも少し大きな陰イオン隙間を持ち、より高い T_c が期待された。しかし、静水圧下で T_c = 2–3 K と低く、陰イオン層内における C≡N の位置 disorder によるものと予想された。錯体 **1** と **5** で陰イオンの一部の変換 N≡C-Cu-C≡N → N≡C-N-C≡N、さらに Cu(I) の一部を Cu(II) に変換が可能であり、得られる錯体 κ -(ET)₂[(Cu⁺)_{2-x}(Cu²⁺)_x]{(CN)_{3-2y}[N(CN)₂]_y} の T_c は 3 – 11 K で制御できる。表 1 中の 5 種の錯体は似た ET ダイマー構造をもつ(図 3 上)。ダイマーが一個のスピンをもつので、三角スピン幾何構造となる。従って、三角形の辺に相当する t の比 t'/t がスピンフラストレーションの目安である。**5** はほぼ理想的な正三角スピン幾何構造(t'/t = 1.06)をもち、スピンの整列しないスピン液体基底状態を持つ。このスピン液体相は、無機-有機材料を含めた最初の例である[2]。スピン液体に一軸歪圧を加えると、磁性相を経ずに、直接、超伝導相が誘起され T_c は静水圧下の約 2 倍に上昇する。また、T_c の圧力依存性は異方的であり、t'/t ~ 1 近傍で T_c が上昇する(図 3 下)。一軸歪圧実験によると、 κ 型超伝導体の T_c は、U/W が 1 に近づくほど高くなり、また t'/t が 1 からずれると高くなる。



30mKまでスピンの秩序化しないスピン液体

一軸性ひずみを加えると超伝導

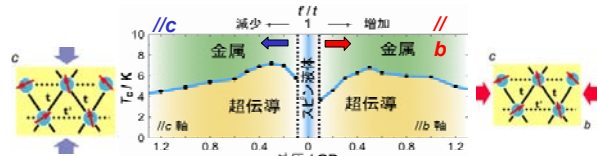


図3. κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ での三角スピン格子構造(上)と、スピン間相互作用(t, t')の一軸歪制御によるスピン液体相に隣接する超伝導相(下)

4) 二次元 C₆₀ 金属錯体

TTF 系ドナーを用いたダイマー単位でスピン三角格子を物質設計することは非常に難しい。しかし、C₆₀^{•-}の二次元配列錯体は最もスピン三角格子の構築に適している。ただし、C₆₀^{•-}系では分子間距離が短いと単結合や2重結合形成が先行するため、分子間距離を制御することにより、C₆₀ 多量体形成→ラジカル電子非局在(金属)→スピン局在(Mott 絶縁体、スピン液体)の変遷が可能である。C₆₀ 分子に対する機能仕分けのため、C₆₀ 分子をイオン化するドナー分子 D_I、成分分子の配列を制御する分子 D_{II} より成る 3 成分イオン性錯体(D_I⁺ D_{II})C₆₀^{•-} を作製し、モノマー-ダイマー転移系や η 結合錯体を開発し、C₆₀^{•-} イオンが形成する電子状態が D_{II} の対称性に大きく依存することを明確にしてきた。三回対称性の D_{II} を用いると、電子局在系では二次元スピンフラストレーション平坦網が、非局在系では二次元金属が期待できる。C₆₀ 分子を N-メチル DABCO(MDABCO) でイオン化させ、また、その分子配列をトリプチセン(TPC) で制御すると、TPC と MDABCO が鍵-鍵穴の関係で図 4 a の構造体を形成する。この構造体の上下の凹みは C₆₀ 分子をはめ込むサイズに適しており(図 4 b,c)、結果として平面蜂の巣状正三角スピン幾何構造(図 4 d)を有する C₆₀ 陰イオンラジカル塩が得られる。錯体は Mott 絶縁体に近い二次元金属(C, H, N 元素より成る)である[3]。スピン液体相の開発には C₆₀^{•-} イオン間をさらに少し広げる設計が必要である。

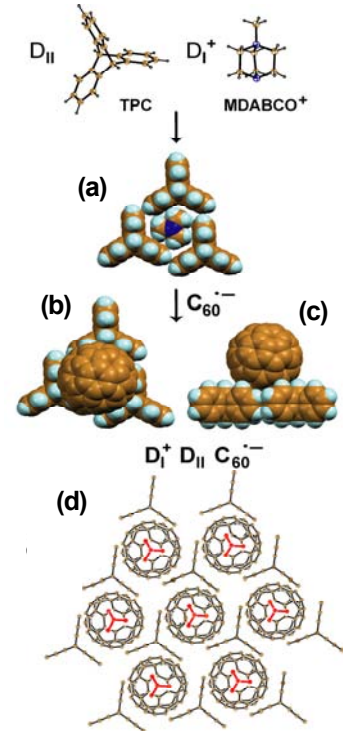


図 4. (a) TPC 3 分子が形成する隙間に MDABCO⁺ 分子が入り、上下に凹みを持つ構造体ユニットを形成する。凹みサイズに一致した C₆₀^{•-} 分子は TPC と MDABCO が形成する 2 次元平面上下の凹みに配置し(top view (b)、side view (c)) 錯体 D_I⁺ D_{II} C₆₀^{•-} を構築する。(d) C₆₀ (A 層)上の(DABCO⁺(赤))-TPC

参考文献

- [1] G. Saito, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1-137 (2007).
- [2] Y. Shimizu et al. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 107001/1-4 (2003).
- [3] D. V. Konarev et al. *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **49**, 4829-4832 (2010).

電荷移動型錯体 (EDO-TTF)₂PF₆ における 10 fs から 100 ps にわたる 光誘起ダイナミクス

(東工大院総理工¹, 東工大院理工², 東大物性研³, 京大低物セ⁴, 名城大⁵)

○恩田健¹, 荻原将², 板谷治郎³, 石川忠彦², 沖本洋一², 腰原伸也²,

邵向鋒⁴, 中野義明⁴, 矢持秀起⁴, 齋藤軍治⁵

光による物質の制御は高速性、選択性、クリーンさなど他の方法にない特徴を持っている。そのため様々な物質における光反応、光誘起ダイナミクスの詳細が調べられ、多くの分野で活用されてきた。しかし分子性結晶の光誘起ダイナミクスは、固体デバイスへの応用が期待される一方、その複雑さから未だ明らかにされていないことが多い。その理由として、分子性結晶では分子軌道間の重なりが大きく異方性を持っているため、気相や液相の分子のように孤立分子の近似が成り立たないことが挙げられる。しかしこのことをうまく利用すれば通常の分子系ではできない光制御を行える可能性がある。このような物質における光誘起ダイナミクスを明らかにするためには、従来のように単一の時間分解分光法だけでは難しく、様々な時間スケール、エネルギースケールの分光法を用い、その結果を総合的に判断する必要がある。そこで我々は(1)光励起直後の過程を知るための 10 フェムト秒時間分解分光装置、(2)光誘起相を同定するための広帯域 100 フェムト秒時間分解分光装置、(3)遅い過程を詳細に追跡するためのピコ秒赤外時間分解振動分光装置を開発し、このような物質の光誘起ダイナミクスの研究を行っている。本講演では強い電子格子相互作用を持ちユニークな光誘起ダイナミクスを示すことで知られる電荷移動型有機導電体 (EDO-TTF)₂PF₆ (EDO-TTF = ethylenedioxy-tetrathiafulvalene) をとりあげ、その低温絶縁体相を 800 nm (1.55 eV) の光で励起した後起こる光誘起ダイナミクスについて報告する[1-3]。

(1) 10 フェムト秒時間分解分光

本試料を含む機能性分子性結晶では多くの場合構成分子として共役π電子系を含む分子が用いられている。この様な分子では共役系を構成する C=C 二重結合がその物性や機能に重要な役割を果たしており、光誘起ダイナミクスにおいても同様であると考えられる。この伸縮振動の波数は 1500 cm⁻¹ 付近にあり周期に直すと 22 fs であることから、時間軸上でこの振動モードを観測するためには 10 fs 以下のパルスを用いた測定が必要となる。そこで希ガスを充填した中空ファイバー及び負分散ミラーを用いて 100 fs パルスを 10 fs まで圧縮する装置を作製した。図 1 にはその装置の概略図とパルスの自己相関関数を示した。これ

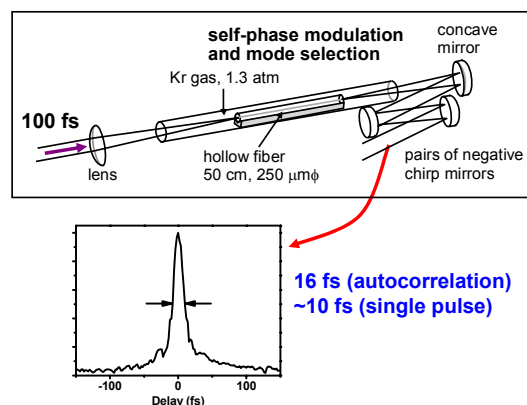


図 1. 10 fs パルス圧縮システム

を用いて (EDO-TTF)₂PF₆ の光励起直後の反射率変化を測定したところ、22 fs 周期の振動を伴いながら反射率が上昇する過程を捉えることに成功した。さらにその後 200 fs 程度の定常状態を経て、500 fs 程度の振動 (66 cm⁻¹) を伴う反射率の減少が観測された。この結果は光誘起相の生成に C=C 伸縮振動の励起が関与していること、200 fs 程度の寿命をもつ準安定な光誘起相が存在すること、またその緩和には分子間振動の励起を伴うことを示している。

(2) 広帯域 100 フェムト秒時間分解分光

光励起後に生じる準安定な光誘起相を同定するためには広いエネルギー範囲に渡りスペクトルを測定する必要がある。そこで通常のコタンサファイア再生増幅器から出力される 800 nm, 100 fs のパルスを光パラメトリック増幅(OPA)、差周波発生(DFG)、倍波発生(SHG)によ

り波長変換し 18 μm から 500 nm のパルス光を得た。さらにそれぞれの波長に対応した光学部品を用いて時間分解反射率変化測定を行った。その結果、光誘起後 100 fs 後に現れる光誘起相が、単純に高温金属相への転移ではなく、光誘起特有の相への転移であることが分かった。さらにモデル計算との比較からこの光誘起相が低温相とは異なる電荷秩序を持つことが判明した。すなわち低温相で EDO-TTF の電荷が積層軸方向に (+1,0,0,+1) の順序で局在化して並んでいたのが、光誘起によりその並び方が (+1,0,+1,0) へ変化したのである。

(3) ピコ秒赤外時間分解振動分光

分子の構造や電子状態を同定するために赤外分光やラマン分光のような振動分光法は強力な手段である。ただし本試料のように近赤外領域に電荷移動バンドを持つ分子性結晶の場合、可視光付近の光を用いるラマン分光はそのバンドを励起し反応を起こさせる恐れがあるため適用が難しい。そこで本研究では中赤外領域の時間分解振動スペクトル測定装置を作製した。また時間分解振動スペクトル測定を行う場合、振動バンドを分離して観測するため 10 cm^{-1} 程度の分解能を得る必要がある。そこで 150 cm^{-1} のエネルギー幅を持つフェムト秒オシレーターの出力を狭帯域化したのち増幅することによりエネルギー幅 10 cm^{-1} 、時間幅 3 ps のパルスを得た。このパルスを OPA, DFG により中赤外パルスへ変換し時間分解測定を行った。図 2

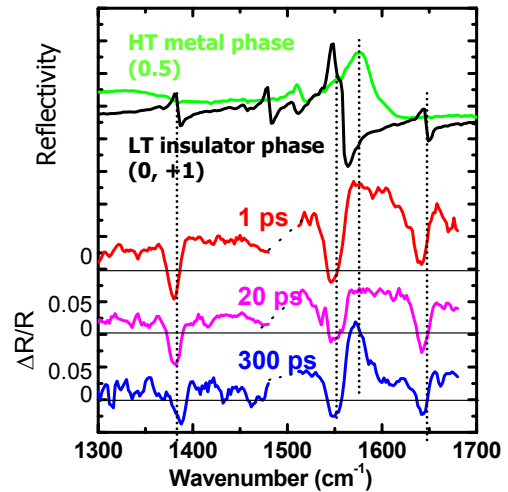


図 2. 時間分解振動スペクトル

にこの試料を光励起した後の 1500 cm^{-1} 付近の C=C 伸縮振動モードの時間変化を示した。同時に熱平衡状態における低温相(LT phase)、高温相(HT phase)のスペクトルも示した。1 ps では低温相を光励起したことによる低温相由来のピークの減少が見られ、測定領域全体に渡る幅広い反射率の増加も観測された。これは光誘起相(+1,0,+1,0)の電荷分布が揺らいでいることを反映している。さらに 20 ps では低温相由来のピークは回復しないものの反射率変化が全体的に減少し、300 ps 経つと 1580 cm^{-1} のみにシャープなピークが現れた。これは電荷分布がランダムになる過程で明確なピークが消失し、最終的に均一な分布になったためと考えられる。この時、電荷分布が高温相と同じ(0.5, 0.5, 0.5, 0.5)となるため 0.5 価に対応する 1580 cm^{-1} のピークが成長したと考えられる。またこのピークの時間依存からこの過程に 200 ps 程度掛かることも判明した。

最後に本研究で明らかになった(EDO-TTF)₂PF₆の光誘起ダイナミクスを図 3 にまとめた。

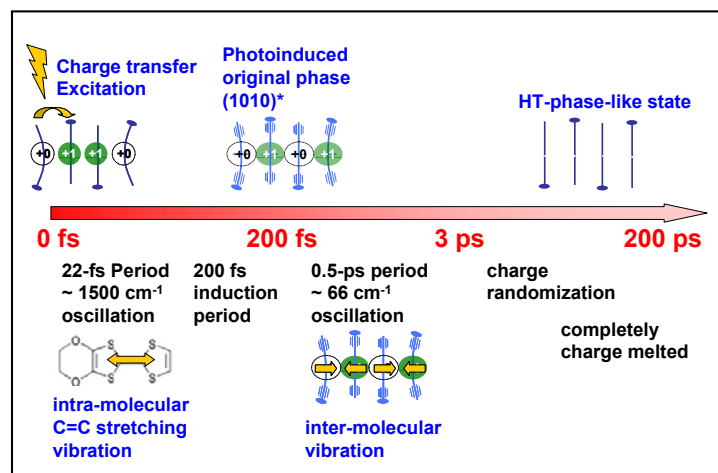


図 3. (EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起ダイナミクス

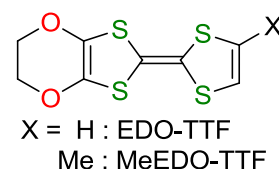
参考文献

- [1] K. Onda et al. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008).
- [2] K. Onda et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **148**, 012002 (2009).
- [3] K. Onda et al. *Physica B*, **405**, S350 (2010).

混晶 [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆ (x = 0.06–0.12) の相転移挙動

(^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b京都大学 物質-細胞統合システム拠点, ^c大阪大学 理学研究科, ^d蘭州大学, ^e分子科学研究所) ○平松 孝章^{a,b}, 村田 剛志^c, 邵 向鋒^d, 中野 義明^a, 矢持 秀起^a, 賣市 幹大^e, 薬師 久彌^e, 田中 耕一郎^b

【序】 (EDO-TTF)₂PF₆は約 280 K でパイエルス転移、陰イオンの秩序—無秩序 (AO) 転移、電荷秩序化 (CO) 転移の機構が協同した特異な金属—絶縁体転移 (M-I 転移) を起こす。これに MeEDO-TTF を少量導入した標題混晶では、メチル置換体の濃度 x が 0.05 以下では $x = 0$ と同様の機構で転移が起きるが、 $x = 0.13$ では CO 転移の様相が消失していた [1]。即ち MeEDO-TTF



の導入により多重不安定性のうち CO 転移を選択的に抑制できることが明らかになった。本研究では、さらに CO 転移が消失するごく近傍の錯体における M-I 転移の挙動を精査するため $x = 0.06 \sim 0.12$ の混晶の検討を行った。

【X線構造解析】 $x = 0.06_2, 0.08_2$ の混晶では、高温相から冷却するに伴い約 220 K で格子体積の 2 倍化が見られ、AO 転移を伴うパイエルス転移が起きた。この際、結晶学的に独立な分子は 1 分子から 2 分子に増えたが、分子の形状には明確な違いは見られず、 $x = 0$ の場合の高温相と低温相の中間的な様相を持つ状態 (中間相) が観測された。さらに冷却すると約 200 K で分子の屈曲と結合距離の変化が起こり、独立な 2 分子間で異なる電荷を持つと推定された (図 1)。従って、この温度域で CO 転移が起き、 $x = 0$ の低温相と同じ状態へと変化したと考えられる。このように $x = 0.06_2, 0.08_2$ の混晶では冷却するに従い逐次的な相転移挙動が観測された。

一方、 $x = 0.09_5, 0.12_0$ の混晶では、200 ~ 150 K で高温相から中間相への転移が起こるが、100 K まで顕著な分子変形は見られなかった。後述のラマンスペクトルも考え併せると、これらの混晶では $x = 0.13$ の場合と同様に CO 転移の様相が消失していると考えられる。

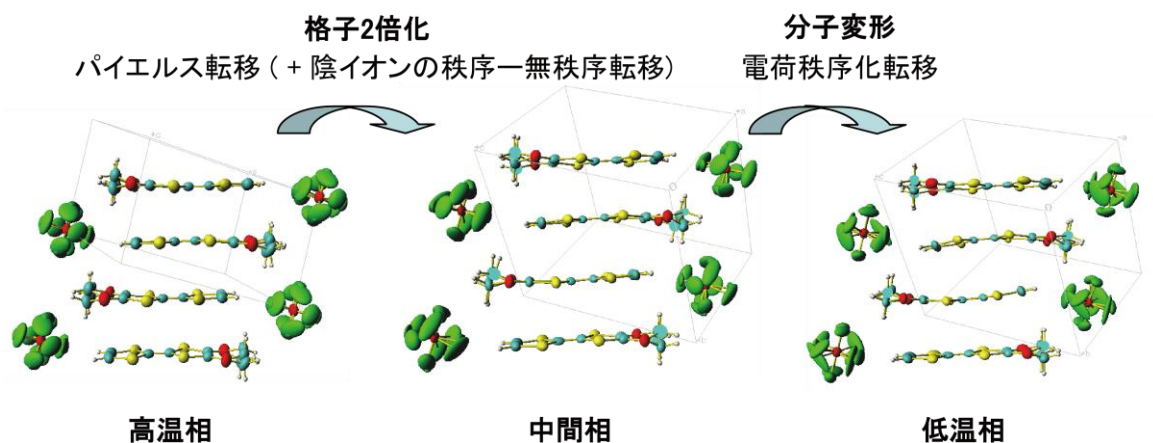


図 1. [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆ ($x = 0.06_2, 0.08_2$) の相転移挙動の模式図

【ラマン分光】 混晶中での EDO-TTF 分子の価数について温度可変ラマン分光法を用いて検討した (図 2)。中間相から低温相へ転移する $x = 0.08_2$ 、およびこれが起きない $x = 0.09_5$ いずれの混晶でも、300 K では +0.5 価の価数を持つ EDO-TTF に帰属される 3 本のバンド (ν_4 , ν_5 , ν_6) が観測された。前者では、これらのバンドは 150 K 以下でほぼ 0 価と +1 価の価数を持つドナー分子に相当する 6 本のバンドに分裂し、CO 転移が起きていることが確認された。一方、 $x = 0.09_5$ の混晶では 300 K で見られた 3 本の主なピークは 5 K まで変化はなく、CO 転移は起きていないことが確かめられた。

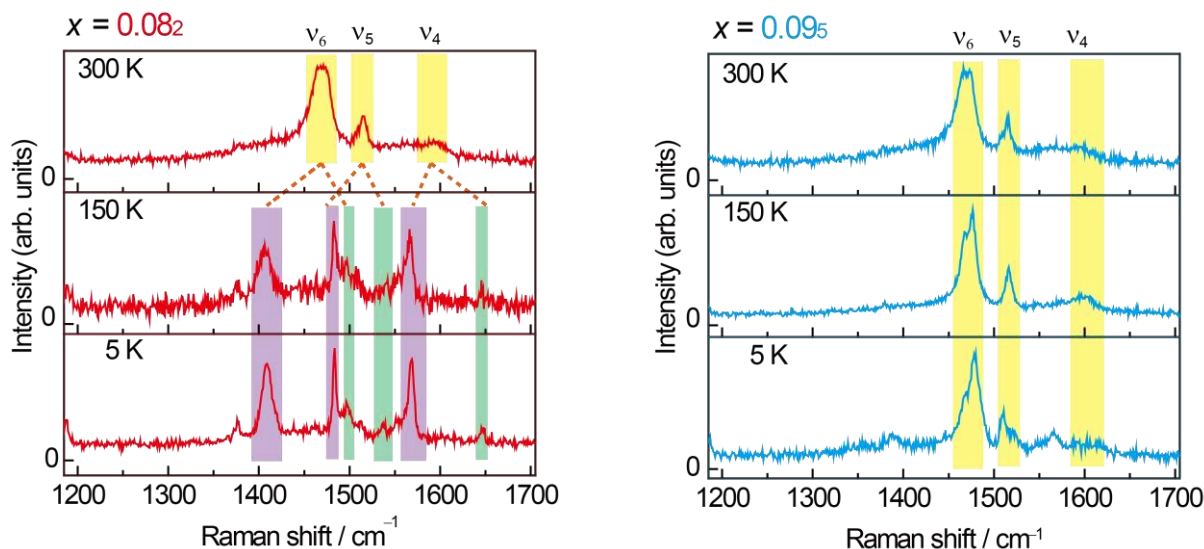


図 2. ラマンスペクトルの温度依存性

【導電性】 $x = 0.08_2$ の混晶の比抵抗は、室温付近では金属的な温度変化をするが、225 K 付近で急激な絶縁化が見られた (図 3)。結晶構造の温度変化と比較すると、中間相への転移時に絶縁化が起きていると考えられる。 $x = 0.12_0$ の混晶では 196 K 付近で M-I 転移が見られた。この場合も絶縁化の機構はパイエルス転移によると考えられる。

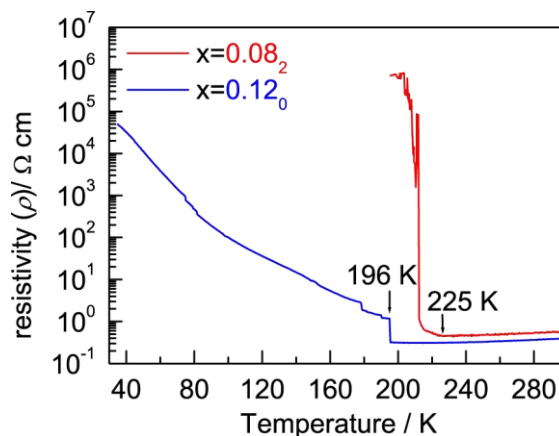


図 3. 比抵抗の温度依存性

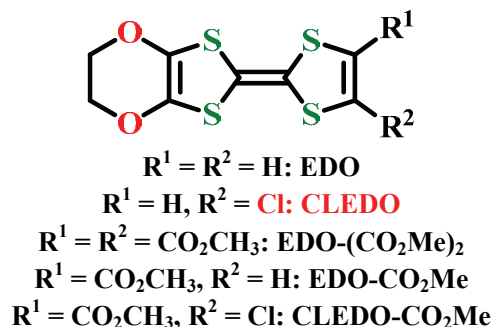
【まとめ】 これまでに、 x を 0 から増やしていくと全ての相転移機構が抑制されていき、 $x = 0.13$ で選択的に CO 転移の様相が消滅した M-I 転移が起きることを明らかにしていた。今回、CO 転移の様相の消失する x を決定することを主な目的に $x = 0.06 \sim 0.12$ の混晶を精査した。その結果、 $x = 0.09$ 付近で CO 転移が消滅していることに加えて、 $x = 0.06 \sim 0.09$ の領域では逐次転移的な挙動を示すことを見出した。今後さらに、これらの混晶における AO 転移の挙動についてより精緻に検討する予定である。

EDO-TTF モノクロロ誘導体を用いた 陽イオンラジカル塩の構造と物性

(¹京大低物セ、²分子研)

○石川 学¹、中野 義明¹、賣市 幹大²、薬師 久彌²、矢持 秀起¹

【序】有機 π ドナーEDO を用いた陽イオンラジカル塩(EDO)₂PF₆ は、室温直下の 280 K において電荷秩序化転移、パイエルス転移、アニオンの秩序—無秩序転移の 3 種の機構が共同的に働いた金属—絶縁体転移を起こす。この多重不安定系では、さらに、超高速・高効率の光誘起相転移も観測されており、その温度変化や光照射による相転移機構に大きな興味を持たれる[1]。本研究では、EDO に対する化学修飾を行い、置換基の立体的、電子的効果が結晶構造や物性、相転移挙動に与える影響を調べ、新規相転移物質を開拓することを目的としている。今回は EDO 分子のビニル位に塩素原子を 1 つ導入した CLEDO とその陽イオンラジカル塩について報告する。



【実験、結果および考察】CLEDO の合成については、まず EDO-(CO₂Me)₂ のカルボメトキシ基を片方のみ脱離させた EDO-CO₂Me のビニル水素を塩素化し、CLEDO-CO₂Me を得た。残るカルボメトキシ基を脱離させることにより目的物を高収率(~77%)で得た。対応するアニオンの存在下、EtOH 溶液からの電解結晶成長法によって陽イオンラジカル塩(CLEDO)₂XF₆ (X = P, As, Sb)の単結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、何れの錯体も三斜晶系に属し($P\bar{1}$)、その中で head-to-tail 型のドナー積層カラムが形成されていた(図 1)。PF₆ から AsF₆、SbF₆ へとアニオンサイズが増加するのに従い、アニオンのディスオーダーの様子が 1 軸回転(PF₆)から 1 軸周りの振動(AsF₆)、ほぼ通常の小さな熱振動(SbF₆)へと変化した。さらに、ドナー分子の長軸が PF₆ 錯体ではアニオン層の隙間方向を向いているのに対し、その他ではドナー分子長軸はアニオンの方向を向いていた。これによってドナー分子とアニオンの F 原子との原子間接触の様子にも変化が見られた。

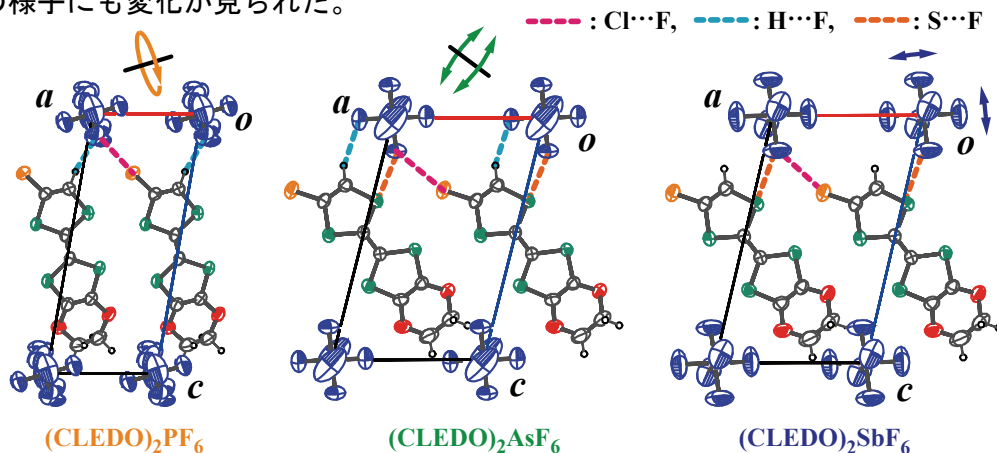


図 1: 各錯体の結晶構造の b 軸投影図($0 \leq y \leq 0.5$)。アニオンの振動の模式図とドナー分子とアニオン分子の F 原子との接触の様子(破線)についても併記した。

3種の錯体中では、いずれの場合も2種類の重なり積分値(s_1, s_2)が交互に現れる積層カラム構造が形成されていた。拡張ヒュッケル法を用いて求めた s_1 と s_2 から、文献[2]に準じてカラム内の2量化的強さを $|2(s_1 - s_2)/(s_1 + s_2)|$ の値で評価した。 s_1, s_2 および2量化的強さを、比抵抗のアレニウスプロット(図2)から求めた活性化エネルギー E_a と併せて表1にまとめた。図2に示される様に、カラム内に明確な2量化的見られた PF_6 錯体および AsF_6 錯体では、室温以下の全測定温度領域で半導体的挙動を示し、2量化的強い方が大きな活性化エネルギーを示した。 SbF_6 錯体では積層カラム内の2量化的が小さく、室温から200 Kまで金属的な挙動が観測された(200 K付近で結晶が割れたため、200 K以下のデータは現時点では得られていない)。室温で測定したラマンスペクトルを図3に示した。B3LYP/6-31G(d,p)レベルの量子化学計算から得た中性および+1価のスペクトルには、C=C伸縮振動に対応する電荷鋭敏モード $\nu_6 \sim \nu_8$ に対応する3本のバンドが現れている。3種の錯体に関しては、いずれの場合もこれらの中間に位置するバンドがそれぞれ3本ずつ観測された。従ってドナー分子の電荷は室温では不均化しておらず、何れも+0.5価の電荷を持つと推定された。今後、温度可変ラマンスペクトルや磁性の測定を行い、各錯体の構造、物性についてより詳細に検討し、転移現象の有無について確認する予定である。

X	$s_1 / 10^{-3}$	$s_2 / 10^{-3}$	$\frac{2(s_1 - s_2)}{(s_1 + s_2)}$	E_a / meV
			(s1 + s2)	at around RT
P	18.8	25.2	0.29	60
As	11.1	22.8	0.69	100
Sb	21.8	21.0	0.03	-

表1: (CLEDO)₂XF₆中のドナーカラムに見られた2種の重なり積分値(s_1, s_2)、 s_1 と s_2 を用いて求めた二量化的強さおよび、比抵抗の温度変化から求めた活性化エネルギー(E_a)

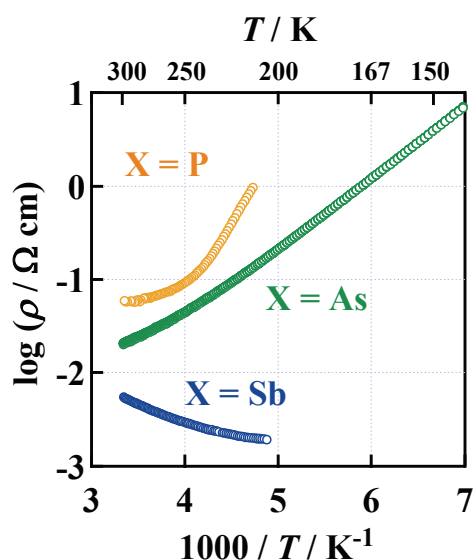


図2: (CLEDO)₂XF₆の比抵抗のアレニウスプロット

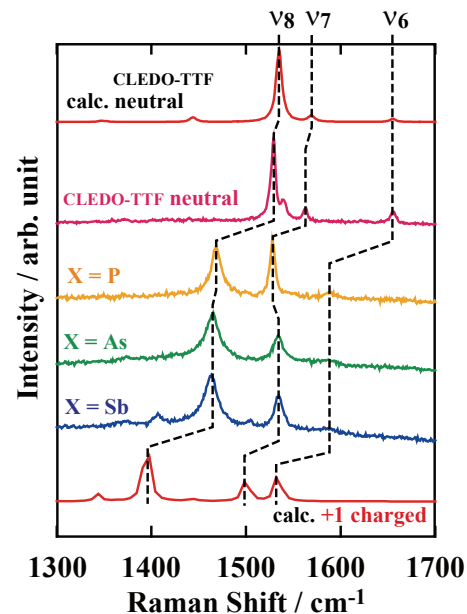


図3: (CLEDO)₂XF₆の室温でのラマンスペクトル。計算はDFT B3LYP/6-31G(d,p)レベルで行った。

[1] H. Yamochi and S. Koshihara, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10, 024305 (2009)

[2] J.P. Pouget and S. Ravy, *J. Phys. I France*, 6, 1501-1525 (1996)

2C17 (TMTTF)₂X 系の示す競合電子相の構造的理解

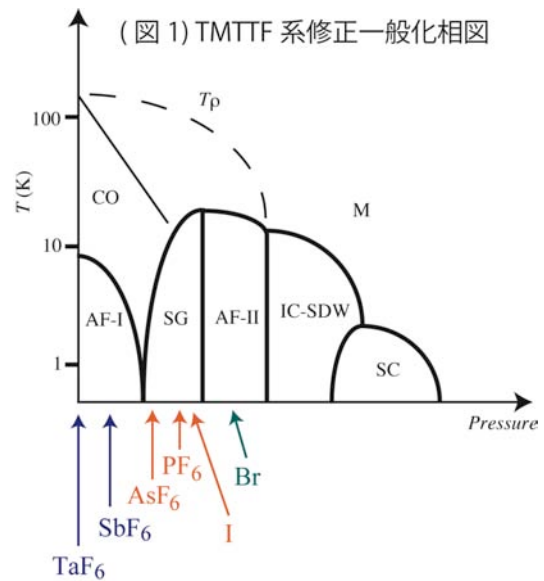
(分子研¹総研大²岡山大³) 古川 貢^{1,2}, 杉浦 晃一², 岩瀬 文達³, ○中村 敏和^{1,2}

【序論】一次元 1/4-filled 系(TMTTF)₂X 塩は, 2000 年代初めの電荷秩序相の発見や, 加えてここ数年の異常超伝導相などの発見など近年再び注目を集めている¹⁻¹³. 我々は一次元有機導体(TMTCF)₂X 系の示す多彩な電子状態(圧力-温度一般化相図)に対して統一的な理解を行うために,

a) (TMTTF)₂[(AsF₆)_x(SbF₆)_{1-x}] (x~0.5) を用いた反強磁性(AF-I)-スピングャップ相(SG)境界の量子臨界性研究^{8,9}, b) (TMTTF)₂SbF₆の超高压下での¹³C-NMR 測定^{10,11}, c) 圧力-温度一般化相図の最陰圧側に位置する(TMTTF)₂TaF₆の開発ならびに構造, 物性測定¹², d) SG 相と高压側の反強磁性相(AF-II)相近傍に位置する(TMTTF)₂I の構造, 物性測定の研究を行

ってきた. それらの結果から, スピングャップ相(SG)が 2 つの反強磁性相(AF-I, AF-II)に挟まれて存在している事を明らかにした(図1). また我々は, (TMTTF)₂PF₆に対する¹³C-NMR 測定やパルス ESR 測定による緩和率測定から, この系のスピン一重項転移が従来考えられていた一次元性由来のスピンパイエルズ相転移ではなく, 二次元系のスピングャップ相である可能性を提唱した^{5,13}.

我々は, このリエントラント型反強磁性相を含む修正一般化相図の発現機構ならびに, 反強磁性に挟まれる異常なスピン一重項相の電子状態を理解するために, 磁気共鳴ならびに構造解析研究を行っている. 本発表では上記の問題を明らかにするため, 特に一次元鎖間の相互作用に注目し, 一連の塩に対する結晶構造解析ならびに重なり積分計算を行ったので報告する.



【一連の(TMTTF)₂X 塩に対する結晶構造解析】

(表1) (TMTTF)₂X 塩の室温における結晶学的パラメータと基底状態

	TaF ₆	SbF ₆	AsF ₆	PF ₆	I	Br
<i>a</i> (Å)	7.1910(4)	7.1796(11)	7.1662(4)	7.1572(11)	7.0542(10)	6.9919(17)
<i>b</i> (Å)	7.6617(4)	7.6536(11)	7.6091(5)	7.5795(13)	7.4252(11)	7.3447(18)
<i>c</i> (Å)	13.523(1)	13.507(2)	13.3172(11)	13.213(3)	12.798(2)	12.611(3)
α (°)	81.227(6)	81.240(10)	82.006(5)	82.644(12)	87.300(11)	90.160(4)
β (°)	83.380(6)	83.421(11)	84.195(6)	84.720(13)	85.874(12)	93.052(6)
γ (°)	74.004(6)	73.966(9)	72.963(5)	72.406(10)	70.973(8)	108.894(6)
<i>V</i> (Å ³)	705.73(7)	702.93(19)	686.15(8)	676.60(2)	631.88(18)	611.7(2)
<i>R</i>	0.0792	0.0473	0.0520	0.0685	0.0498	0.0477
<i>wR</i>	0.1661	0.0572	0.0734	0.0849	0.0793	0.0561
G.S.	AF-I	AF-I	SG	SG	SG	AF-II
<i>T</i> _{CO}	175 K	155 K	100 K	65 K	-	~ <i>T</i> _N
<i>p</i> _{SC}	-	6 GPa	5 GPa	4.3 GPa	-	2.6GPa

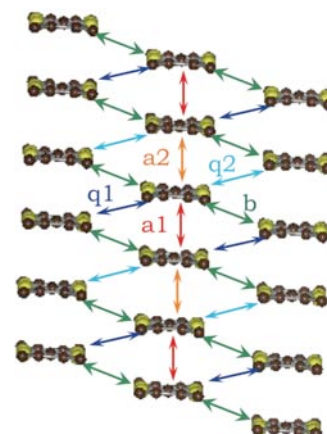
X線構造解析は、微量単結晶試料に対してマイクロ単結晶 X線回折装置(Rigaku 4176F07)を用いて行った。室温の結果を(表1)に示す。格子定数や単位胞体積はアニオンが小さくなるとともに減少している。電荷秩序温度、基底状態も系統的に変化し、化学圧力効果が達成できている事が分かる。これらの塩に対して、25Kの低温まで構造解析研究を行い、各温度での重なり積分を拡張 Hückel 法により見積もった。

【鎖間の重なり積分による(TMTTF)₂X塩の鎖間相互作用の見積もり】

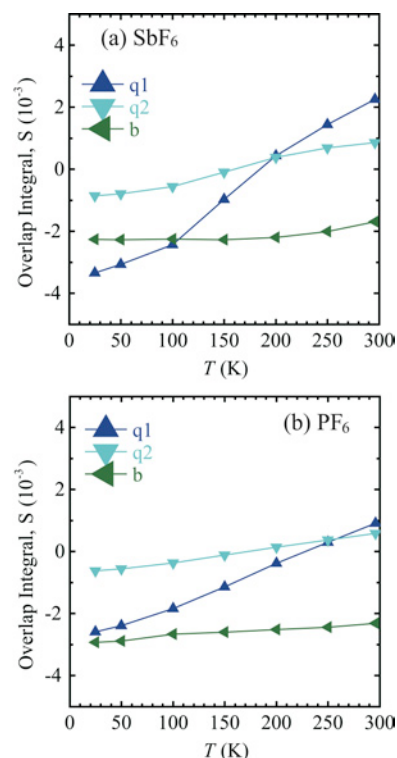
(TMTTF)₂SbF₆と(TMTTF)₂PF₆の重なり積分の温度依存性を(図3)に示す。(図2)は各重なり成分の定義である。すべての温度領域において、TMTTF分子の積層方向の重なり積分 a1, a2 が最も大きいことは明らかである。しかしながら、鎖間の磁気相互作用に着目すると、(TMTTF)₂SbF₆では基底状態直上で q1 が際だって大きいのに対し、(TMTTF)₂PF₆では、b と q1 の大きさがほぼ等しい。磁気的なフラストレーション効果が示唆され、スピンギャップ基底状態との相関が興味深い。一連の塩に対する結果から、TMTTF系では磁気相互作用ネットワークが化学圧力印可とともに系統的に変化していることが明らかとなった。詳細については当日報告する。

【文献】

- ¹ T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 213-216.
- ² K. Furukawa, T. Hara and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 3288-3294.
- ³ T. Nakamura, K. Furukawa and T. Hara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 013707.
- ⁴ S. Fujiyama and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 014705.
- ⁵ T. Nakamura, K. Furukawa and T. Hara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 064715.
- ⁶ M. Itoi, M. Kano, N. Kurita, M. Hedo, Y. Uwatoko and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 053703.
- ⁷ M. Itoi, C. Araki, M. Hedo, Y. Uwatoko and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 023701.
- ⁸ F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa and T. Nakamura, *J. Phys.: Conf. Series*, **132** (2008) 012015.
- ⁹ F. Iwase, K. Furukawa and T. Nakamura, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 245126.
- ¹⁰ T. Nakamura, F. Iwase, H. Satsukawa, K. Furukawa and T. Takahashi, *J. Phys.: Conf. Series*, **150** (2009) 042137.
- ¹¹ F. Iwase, K. Furukawa and T. Nakamura, *J. Phys.: Conf. Series*, **215** (2010) 012063.
- ¹² F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 104717.
- ¹³ K. Furukawa, T. Hara and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 043702.



(図2) 鎖間重なり積分の定義



(図3) 鎖間重なり積分の温度依存性

TTF-CA 光誘起相転移機構の理論的解明

(理研¹, JST-CREST², 東大院・工³) ○中塚 温^{1,2}, 佐藤 健³, 常田 貴夫^{1,2}, 平尾 公彦^{1,2}

【序】 分子性結晶は、分子固有の性質と結晶の大域的性質の両者を併せ持ち、多様な性質を示す。代表的な交互積層型結晶である tetrathiafulvalene-*p*-chloranil(TTF-CA)は、圧力、温度、光などにより、中性状態(N相)とイオン性状態(I相)間で相転移するとされる。その光誘起相転移は局所的な励起が大域的な相転移を誘起する現象として知られ、多くの時間分解分光実験が行われてきた[1]。理論研究も行われてきたが、その多くは荒いモデルにもとづいて取り扱われ、光構造変化に対する詳細な検討は少ない。本研究は、最新の量子化学計算によって TTF-CA の光誘起相転移のメカニズムを解明することを目的とする。

【理論】 現在、量子化学計算で最も利用されている密度汎関数理論(DFT)は、適度な計算コストで化学的精度に近い結果を与えられる理論である。しかし従来の DFT では、電荷移動励起エネルギーを過小評価する上、分散力結合を再現できない欠点があった。TTF-CA 結晶は π スタッキングによる分散力結合で構成され、最低励起が電荷移動であるため、従来の DFT では全く取り扱えなかった。本研究では、電荷移動を高精度再現できる長距離補正(LC)時間依存 DFT (TDDFT)を分散力計算の線形応答分散(LRD)理論と組み合わせ、TTF-CA 光誘起相転移計算に適用した。

【結果】 90K での X 線実験構造[2]から、 π スタッキングした 1 ペアの TTF-CA を切り出し、N相→I相の転移の初期構造のモデルとした(図1)。各分子の内部構造を固定したまま、TTF 分子を a 軸及び b 軸方向に平行移動させた、基底(S_0)、励起(S_1)状態のポテンシャルエネルギー面を図2に示す。まず S_0 状態では、X 線結晶構造(+0.00,+0.00)と、1 ペアの TTF-CA の最安定構造(G)がほぼ一致した。もう1つの安定点(G')は、TTF分子とCA分子が slip 方向にずれた構造である。 S_1 状態はTTFからCAへの電荷移動励起状態であり、最安定構造(E)はTTFとCAの中心が重なる構造となった。このことは、相転移が分子面の角度変化によって起こる可能性を示唆する。

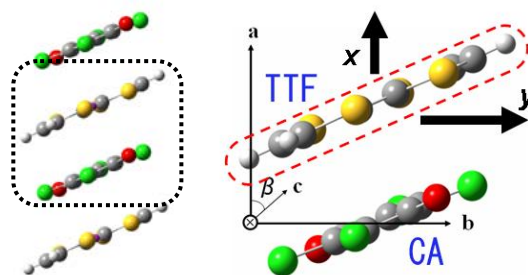


図1. モデルの構造とポテンシャル図の x,y 軸

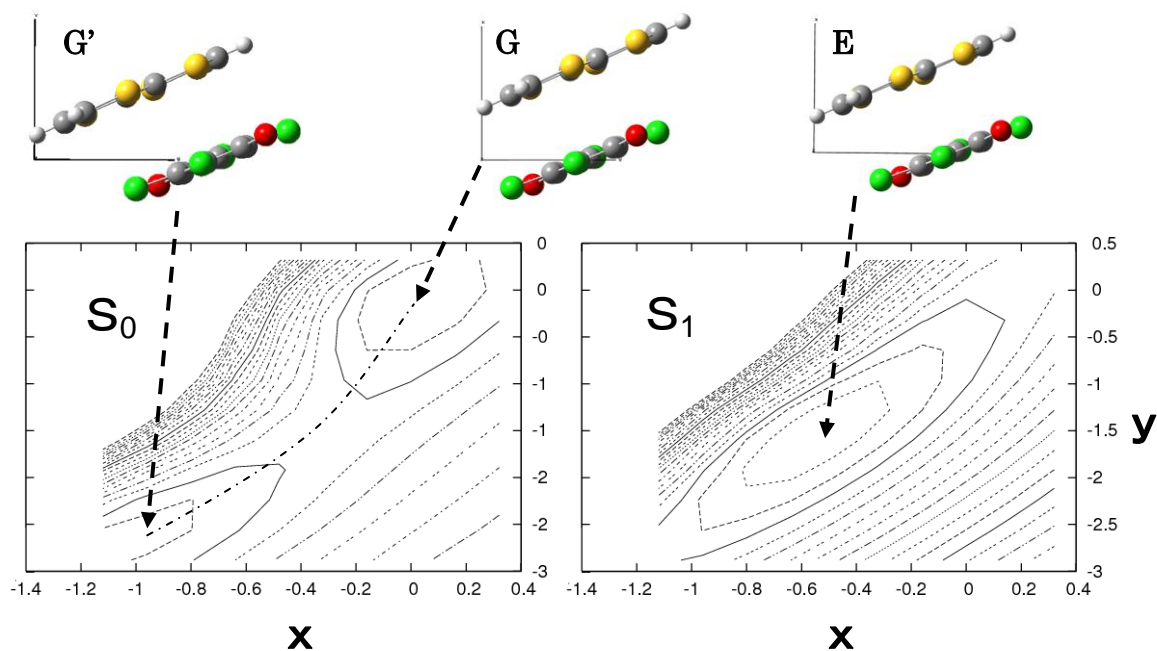


図 2. 基底(S_0)、励起(S_1)状態のエネルギー面と最安定点の構造 (等高線の刻みは 0.05eV)

これらの結果は実験結果と矛盾しない。TTFとCAの中心間距離は、構造Gで 3.57Å 、構造Eで 3.39Å であり、励起前後で格子定数に変化がないという実験結果と合わせ、励起状態の構造変化によって二量体化が起こるとする実験結果と一致する。また、ここでは示さないが、計算した励起スペクトルにおけるピーク位置も実験スペクトルにかなり近い。以上の結果から、光誘起相転移が図 3 に示すようなメカニズムで進行すると予想される。二量体や周囲の電荷分布を考慮したモデルを使った場合の励起スペクトル計算などの結果の詳細については、当日報告する。

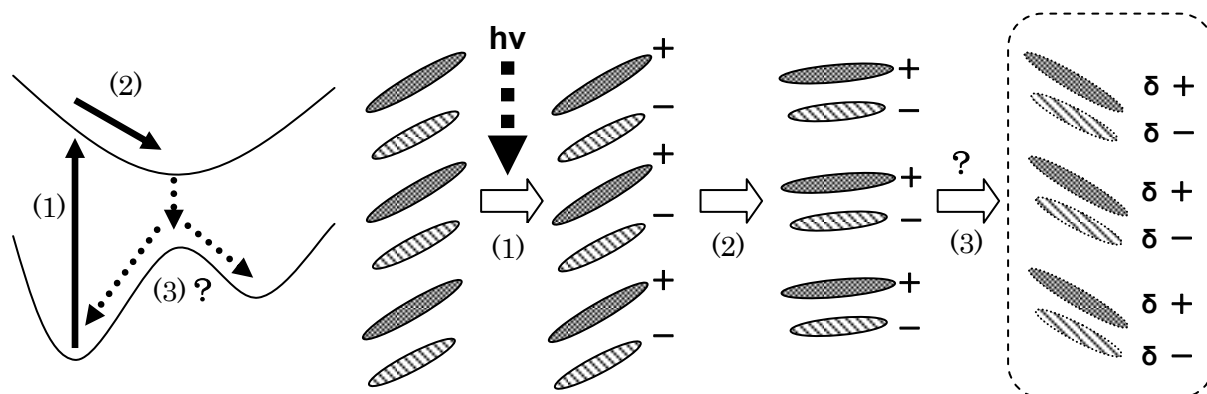


図 3. 予測される構造変化の模式図

【参考文献】

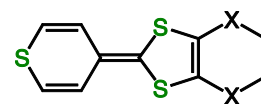
- [1]. E. Collet, et al., Science, 300, 612 (2003).
- [2]. M. Le Cointe, et al., Phys. Rev. B, 51, 3374 (1995).

低対称性ドナー分子 TP-EDTT が与える電荷移動錯体の構造と物性

(京都大学大学院理学研究科¹, 京都大学低温物質科学研究センター², 分子科学研究所³,
京都大学物質-細胞統合システム拠点⁴)

○西 駿明^{1,2}, 中野 義明², 売市 幹大³, 薬師 久彌³, 白井 正伸⁴, 田中 耕一郎⁴, 矢持 秀起²

【序】 TP-EDTT は、分子末端に硫黄原子を持つ低対称ドナー分子である。我々は、その酸素類縁体 TP-EDOT の陽イオンラジカル塩において、末端の硫黄原子による分子長軸方向への有効な分子間相互作用が存在することを報告した[1]。TP-EDOT のエチレンジオキシン基をエチレンジチオ基に代えた TP-EDTT では、特に分子短軸方向の分子間接触の変調が期待されるため、これらの系における分子間相互作用を理解する上で興味深い。TP-EDTT はすでに大坪らによって合成され、有機アクセプター分子との錯体が研究されているが、錯体中における分子間相互作用の詳細については明らかになっていない[2]。そこで、我々は TP-EDTT と無機陰イオンとの錯体を作製し、それらの構造と物性を系統的に検討してきた。既に、(TP-EDTT)₃(PF₆)₂ 中には 3 分子の結晶学的に独立な TP-EDTT が存在し、結合長よりそれぞれ異なる電荷を帯びていると推定されること[3]や、強く 2 量化したドナー分子の積層カラムから成る (TP-EDTT)₂SbF₆ がダイマーモット絶縁体であること[4]を報告した。今回は、主に新しく作製に成功した (TP-EDTT)₂ReO₄ の構造と物性を報告する。



X = S: TP-EDTT

X = O: TP-EDOT

【実験】 TP-EDTT は文献記載の方法に従って合成した[2]。陽イオンラジカル塩は、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、およびエタノールとクロロベンゼンなどの混合溶液中で定電流電解法により作製した。代表的な作製条件を表 1 にまとめた。得られた錯体のラマン分光、X 線構造解析を行った。

表 1 陽イオンラジカル塩の作製条件と収量

	TP-EDTT (mg)	電解質 (mg)	溶媒 (mL)	電流 (μA)	期間 (日)	収量 (mg)
PF ₆ 塩	9.5	(BMI)PF ₆ , 102.6	1-PenOH, 18	0.5	11	2.1
SbF ₆ 塩	12.8	(BMI)SbF ₆ , 153.9	1-PrOH, 18	0.5	84	10.6
GaCl ₄ 塩	10.1	(TBA)GaCl ₄ , 100.5	EtOH, 17; PhCN, 1	0.5	61	7.0
ReO ₄ 塩	15.3	(TBA)ReO ₄ , 111.5	EtOH, 17; PhCN, 1	0.5	25	8.7

TBA = tetra-*n*-butylammonium, BMI = 1-butyl-3-methylimidazolium

【結果・考察】 対イオンとして PF₆、SbF₆、GaCl₄ を用いると、既報の通り、それぞれ濃黒紫色板状結晶、黒色板状結晶、黒色ブロック状結晶が得られた。組成 (TP-EDTT と対イオンの比) は、それぞれ 3 : 2、2 : 1、1 : 1 であった [3, 4]。対イオンとして ReO₄ を用いた場合、1 : 1 の組成を持つ濃黒緑色のブロック状結晶が得られることは既に報告した[3]が、今回は 2 : 1 の組成を持つ錯体を得た (単斜晶系, $P2_1/c$, $a = 28.436(7)$, $b = 7.199(2)$, $c = 12.645(3)$ Å, $\beta = 95.326(3)^\circ$, $V = 2577(1)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0.1269$, $\text{GooF} = 1.004$)。この錯体中では 2 分子の TP-EDTT が結晶学的に独立であり、各々が別々に head-to-tail 型の積層カラムを形成していた (図 1a)。分子間の短い原子間接触について見てみると、ドナー分子長軸方向にチオピラン環の硫黄原子、エチレンジチオ基の硫黄原子および水素原子と陰イオン中のフッ素原子との間に接触があった (図 1b)。ドナー分子短軸方向では、エチレンジチオ基の硫黄原子と隣接分子のエチレンジチオ基および 1,3-ジチオール環の硫黄原子、ならびに、チオピラン環の水素原子との間で接触が見られた (図 1c)。さらに、ドナー分子積層方向にエチレンジチオ基の水素原子とチオピラン環の硫黄原子の間での接触が見られた (図 1d)。即ち、TP-EDTT 分子は、分子積層方向、分子短軸方向、分子長軸方向、全ての方向に分子間での短い原子接触を持つことが分かった。

(TP-EDTT)GaCl₄ と中性の TP-EDTT のラマンスペクトルを、(TP-EDTT)₂ReO₄ のそれと併せて、図 2 と表 2 にまとめた。実測スペクトルの帰属を行うため、量子化学計算 (B3LYP/6-31G(d,p)) により振動解析を行った。C=C 伸縮振

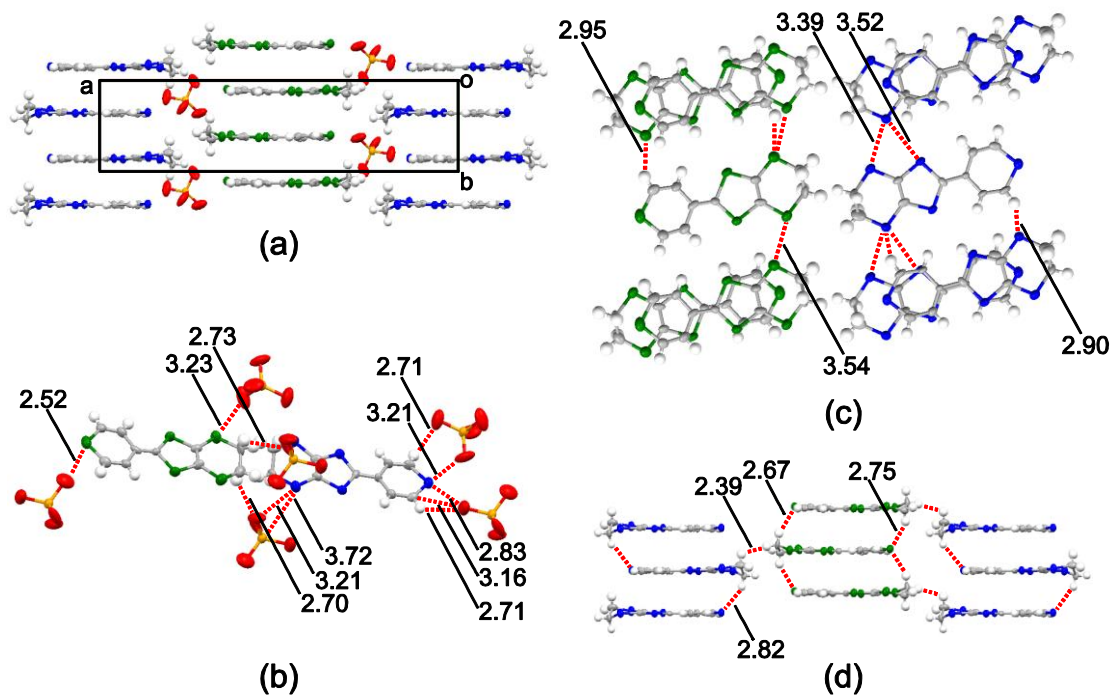


図1 (TP-EDTT)₂ReO₄の結晶構造の(a) *c* 軸投影図、および、(b)~(d) 分子間原子間距離(Å)。結晶学的に独立なドナー分子を硫黄原子の色を変えて示した。(c)、(d)では陰イオンを描いていない。

動モードである ν_7 、 ν_6 、 ν_5 はドナー分子の価数に応じて大きくシフトし、かつ、波数を読取るのに十分な強度を持つ事が分かった [4]。現在のところ原因は不明であるが、+1価のTP-EDTTのラマンスペクトルにおいて、往々にして ν_5 に対応するバンドが2重線となって観測された。また、振動解析からは、TP-EDTT分子の価数が0価から+1価へと変化する過程で、 ν_7 、 ν_6 モードの波数の大小関係が逆転すると予測された。実際、(TP-EDTT)₂ReO₄のラマンスペクトルではこれらのモードの波数が近く、確定的な帰属は行えなかった。また、このスペクトルは、(TP-EDTT)₂SbF₆のスペクトルと酷似しており、ReO₄錯体中でも全てのTP-EDTT分子は均一の価数(+0.5価)を有していると考えられる。

当日は、この塩の詳細に加え、他の陽イオンラジカル塩についても議論する予定である。

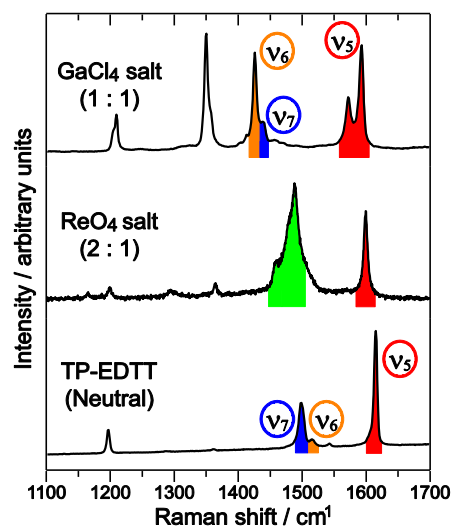


図2 TP-EDTT 陽ラジカル塩および中性TP-EDTTのラマンスペクトル

表2 各塩の X線構造解析から決定された組成比とラマンシフト

対イオン	ドナー：陰イオン	外見	ラマンシフト / cm ⁻¹		
			ν_7	ν_6	ν_5
GaCl ₄	1 : 1	黒色ブロック状	1438	1426	1593, 1572
ReO ₄	1 : 1	濃黒緑色ブロック状	1433	1423	1593, 1576
SbF ₆	2 : 1	黒色板状	1488 (or 1461)	1461 (or 1488)	1599
ReO ₄	2 : 1	黒色ブロック状	1488 (or 1461)	1461 (or 1488)	1600
TP-EDTT	中性分子	赤橙色針状	1499	1515	1615

【参考文献】

[1] H. Yamochi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 16, 550 (2006)

[2] T. Otsubo *et al.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1815 (1993)

[3] Y. Nakano *et al.*, *Synth. Met.*, 159, 2381 (2009)

[4] Y. Nakano *et al.*, *Physica B*, 405, S49 (2010)

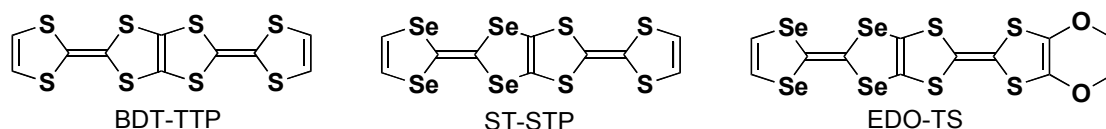
2C20

エチレンジオキシ基で置換されたジセレナジチアペンタレン(STP)系 導体の構造と伝導性

(愛媛大院理工)

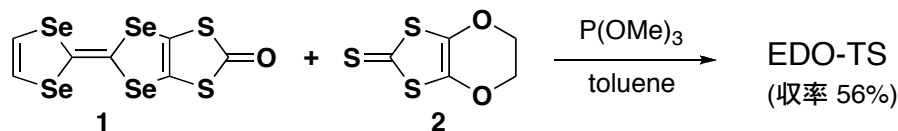
渡邊 正樹, 中村 健一, 白旗 崇, 宮本 久一○御崎 洋二

【序】当研究室では、二分子の TTF が融合した BDT-TTP とその誘導体を用いた数多くの分子性導体が低温まで金属的挙動を示すことを明らかにしている[1]。最近、片側の TTF 部位を TSF に置き換えた ST-STP の合成に成功し、それを用いた分子性導体が分子内で電荷が不均化した電子状態をとる可能性が見出されている[2]。今回、ST-STP 誘導体の一つとしてエチレンジオキシ基を有する EDO-TS を合成し、そのラジカルカチオン塩の構造と伝導性について報告する。



【結果と考察】EDO-TS の合成は Scheme 1 に示すように、TSF が融合した 1,3-ジチオール-2-オン(1)とエチレンジオキシ置換 1,3-ジチオール-2-チオン(2)を亜リン酸トリメチルによりクロスカップリングさせることにより得られた(収率 56%)。EDO-TS の電気化学的性質を CV 法により検討したところ、0.01, 0.30, 0.53, 0.71 V (vs. Fc/Fc⁺, in PhCN, 25 °C)に 4 対の酸化還元波が観測された。EDO-TS の E_1 値は BDT-TTP (0.00 V), ST-STP (0.00 V) とほぼ同じである。一方、 E_2 値は ST-STP (0.30 V) と同じであるが、BDT-TTP (0.22 V) よりも 0.8 V 高い。これらの結果は、EDO-TS においては最初の酸化により生じた正電荷は主に EDO-TTF 部位に分布し、二段階目の酸化は TSF 部位が主に寄与していることを示唆している。その結果、ジカチオンにおける分子内クーロン反発の目安となる E_2-E_1 値(0.29 V)は BDT-TTP (0.23 V) よりもかなり大きくなることが明らかとなった。

Scheme 1



EDO-TS をドナーとして用いた分子性導体の作製について検討したところ、 ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- とのラジカルカチオン塩の単結晶が得られた。Table 1 に結晶学データを示す。ドナーとアニオンの比はいずれも 2:1 であり、 AsF_6^- および SbF_6^- 塩は結晶育成に用いた THF が取り込まれていた。図 1 に $(\text{EDO-TS})_2\text{PF}_6$ の分子配列を示す。ドナー分子は β 型配列をとっており、 a 軸に沿って head-to-tail 型で積層している。構造解析の結果を基に、ドナー分子の HOMO の重なり積分を拡張ヒュッケル法により計算したところ、カラム内ではわずかに二量化していることが示唆された。一方、もっとも大きなカラム間の重なり積分は積層内の重なり 1/3 程度であった。この結果を基にバンド計算を行ったところ、この塩は二次元金属に特有な閉じたフェルミ面をもつことが示唆された。また、得られた $(\text{EDO-TS})_2\text{PF}_6$ の

Table 1. EDO-TS 導体の結晶学データ

Material	(EDO-TS) ₂ ClO ₄	(EDO-TS) ₂ PF ₆	(EDO-TS) ₂ AsF ₆ (THF) _x	(EDO-TS) ₂ SbF ₆ (THF) _x
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P-1 (#2)	P-1 (#2)	C2/c (#15)	C2/c (#15)
<i>a</i> / Å	7.790(1)	7.7516(10)	43.85(4)	44.65(4)
<i>b</i> / Å	17.474(3)	17.149(3)	10.811(9)	10.801(8)
<i>c</i> / Å	7.218(2)	7.217(2)	7.980(6)	7.986(6)
α / °	106.36(2)	106.31(2)	90.000	90.000
β / °	96.57(2)	96.55(2)	90.903(17)	90.782(14)
γ / °	101.64(1)	101.39(2)	90.000	90.000
<i>V</i> / Å ³	907.8(3)	887.9(3)	3782(5)	3851(5)
<i>Z</i>	1	1	4	4
<i>R</i> ₁	0.0590	0.0526	0.1455	0.1053

単結晶における電気抵抗の温度依存性を四端子法で測定したところ、室温伝導度は 1200 S cm⁻¹ と高い値を示し、100 K 付近まで金属的挙動を示した(図 3)。100 K 以下では緩やかに抵抗が増加し、50 K 付近で急激な抵抗の増加が見られた。この転移によって低温での結晶構造の変化や、結晶構造内での電荷の不均化が起こっている可能性が示唆される。一方、ClO₄ 塩も室温で 720 S cm⁻¹ と高い値を示し、180 K 付近まで金属的挙動を示した。結晶の質が悪く、低温部での抵抗測定にはまだ成功していない。

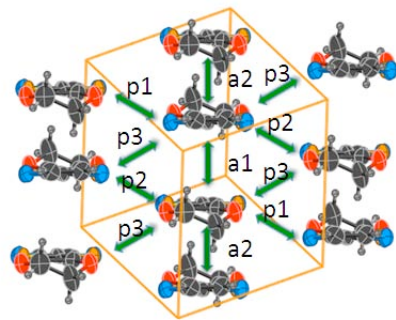


図 1. (EDO-TS)₂PF₆ のドナー分子配列。重なり積分値 : a1 = 29.2, a2 = 25.6, p1 = 0.6, p2 = 1.0, p3 = -9.8 × 10⁻³

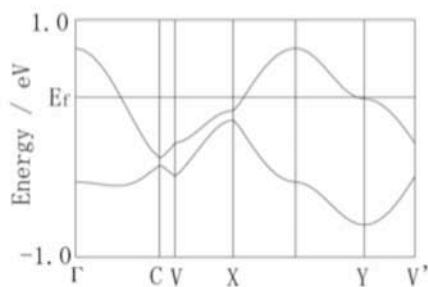


図 2. (EDO-TS)₂PF₆ のバンド分散とフェルミ面。

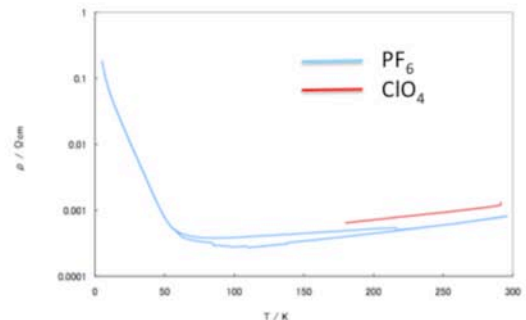


図 3. (EDO-TS)₂X (X = ClO₄, PF₆) の伝導挙動。

(EDO-TS)₂MF₆(THF)_x (M = As, Sb) は PF₆ 塩と異なり κ 型分子配列を有することがわかった(図 4)。(EDO-TS)₂SbF₆(THF)_x の単結晶試料における伝導度測定を行った。結晶が小さく面間で四端子をつけて測定したため室温伝導度は 3.7×10^{-3} S cm⁻¹ と低い値を示したものの 5 K まで金属的挙動を示した。詳細については当日報告する。

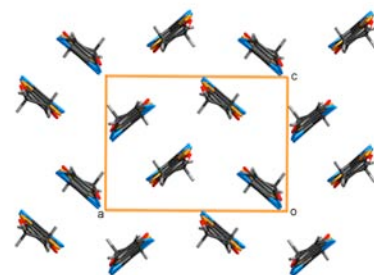


図 4. (EDO-TS)₂SbF₆(THF)_x のドナー分子配列。

【文献】1) Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301. 2) M. Ashizawa et al., *Chem. Lett.* 投稿中。

(±)-, (S, S)-, meso-DMDH-TTP の電荷移動錯体の

の合成と構造及び物性

(兵庫県大院・物質理)

○市川俊, 三浦弘貴, 坪広樹, 中辻慎一, 山田順一

BDH-TTP (Figure 1) は種々のアニオンとの電荷移動錯体で安定な金属状態を与えることが知ら

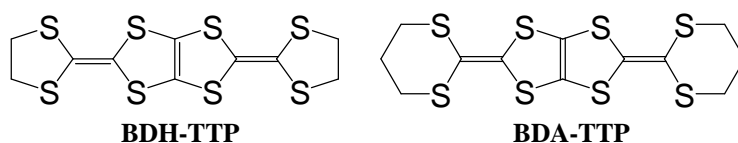


Figure1 .BDH-TTPとBDA-TTP

れている。それゆえBDH-TTP の電子相関制御を目的として、 σ 骨格を拡張したドナー分子 BDA-TTP (Figure 1) とその電荷移動錯体が合成され、常圧下・加圧下共にいくつかの超伝導体が見出されている。一方で、アルキル基の導入もまた電子相関制御に有効であることが示唆されており、BEDT-TTF に二つのメチル基を導入したキラルな(S, S)体と meso 体からは圧力誘起超伝導体が得られることが報告されている。我々は立体化学の違いによる分子性導体の電子相関制御を目指し、BDH-TTP に 2 つのメチル基を導入した(S, S)-DMDH-TTP, (±)-DMDH-TTP, meso-DMDH-TTP とそれらの電荷移動錯体を合成し、それらの構造や電気伝導性を調べた。

電荷移動錯体の単結晶は AuI_2 , FeCl_4 , GaCl_4 , AsF_6 , TaF_6 塩について制御電流法を用いて作製した。電気伝導度測定の結果、meso-DMDH-TTP の電荷移動塩についてはすべて金属的挙動を示すことが明らかとなった。一方で(S, S)-及び(±)-DMDH-TTP の電荷移動塩では全てにおいて MI 転移を示し、 AuI_2 塩以外はドナー・アクセプター比が 3:1 であった。(S, S)-及び(±)-の FeCl_4 , GaCl_4 , AsF_6 塩は鏡像異性体の存在による静的ディスオーダーの有無という点で異なっていたが、結晶構造や電子構造は基本的に同じであった。これらの塩の中で TaF_6 塩についてのみ、(S, S)-, (±)-, meso-DMDH-TTP の三つの電荷移動塩のすべてで異なっていた。(meso-DMDH-TTP) $_2$ TaF_6 塩は結晶内に二種類のドナーカラムが存在しておりそれぞれ β 型と β' 型であった。バンド計算を行った結果、 β 型カラムについては二次元のフェルミ面が得られ、 β' 型カラムについては一次元的なものが得られた。電気伝導挙動は低温まで金属的挙動を保つことがわかった。[(±)-DMDH-TTP] $_3$ TaF_6 は λ 型のドナー配列を取っており、単斜晶系で空間

群は $P2_1/n$ であった。バンド計算を行ったところ、積層カラム方向で 4 量体 2 量体を形成していることが示唆された。フェルミ面は二次元的なポケットを形成していた。電気伝導性を調べたところ約 60 K で MI 転移を起こすことが明らかとなった。[(*S, S*)-DMDH-TTP]₆(TaF₆)₂ においても λ 型のドナー配列を取っており、格子定数は(±)体のものとはほぼ同じであった。しかしながら、ドナー分子がキラリティーを持っているために、 n 映進対称性を持ち得ず、空間群は $P2_1$ をとっていた。バンド計算の結果、(±)体とは異なり、この錯体は積層カラム方向でほぼユニホームスタックを形成していた。バンド分散やフェルミ面においても若干の違いがみられることがわかった。電気伝導度測定の結果、この錯体は約 120 K 付近で MI 転移を起こすことが明らかとなった。

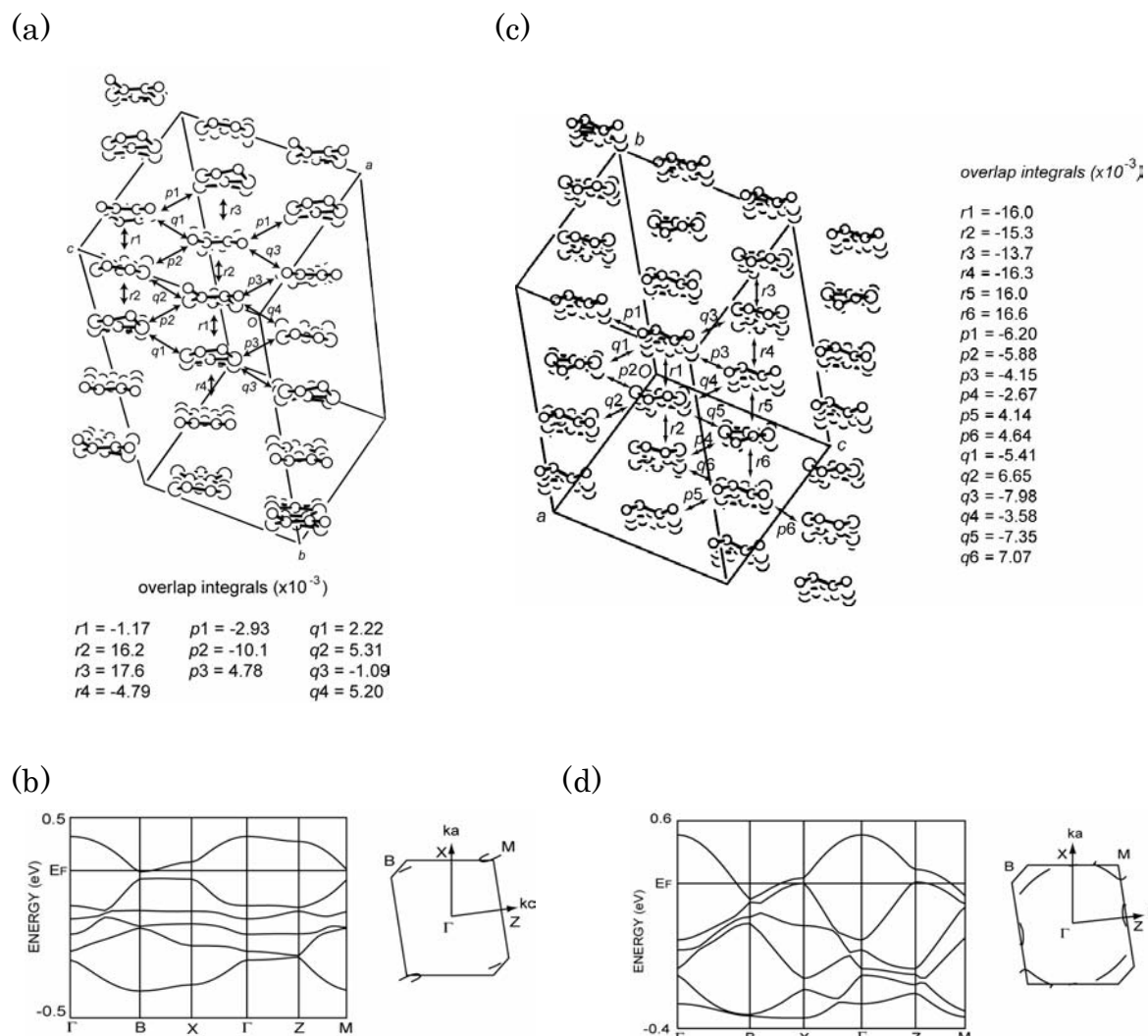


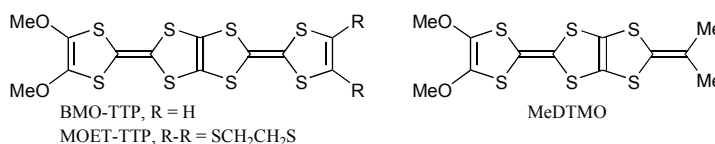
Figure 2.

(a), (b), (±)体のドナー配列、相互作用及びバンド構造
(c), (d), (*S, S*)体のドナー配列、相互作用及びバンド構造

メキシ基を有する新規電子供与体を成分とする分子性導体の構造と物性

(愛媛大院理工¹, 愛媛大工², 東工大院理工³)○白旗 崇¹, 伊藤 鉄也¹, 朝光 直也², 土岐 慎也², 宮本 久一¹,
川本 正³, 森 健彦³, 御崎 洋二¹

【序】我々は酸素官能基を有する電子供与体に着目し、これらを成分とする分子性導体について研究を行っている。酸素官能基としてエチレンジオキシ基を有する電子供与体については多くの報告例があるものの、メキシ基を有する電子供与体の報告は非常に少ない。また、メキシ基を有する TTF 誘導体の電荷移動錯体は結晶性が良くないことや伝導性の低いものが多いなど問題点があった^[1]。最近我々は数多くの分子性金属を与える TTP 骨格に着目し、メキシ基を有する新規 TTP 誘導体を合成し、(BMO-TTP)₂X (X = PF₆, AsF₆)においてβ型のドナー分子配列を形成していることや、二つのメキシ基の間に分子内 CH...O 型の水素結合が形成されることを明らかにした^[2]。今回我々はメキシ基が結晶構造に与える影響をより詳細に調べるため、二つのメキシ基とエチレンジオキシ基を有する MOET-TTP 塩を作製し、構造と伝導性を明らかにした。また、骨格の異なる DT-TTF にメキシ基を導入した MeDTMO^[3]の AsF₆ 塩の構造と伝導性について併せて報告する。



【実験】(MOET-TTP)₂X (X = ClO₄, PF₆)および (MeDTMO)₂AsF₆の単結晶は電解法により作製した。MOET-TTP 塩の作製はクロロベンゼン(6% (v/v), EtOH)中で、MeDTMO 塩の作製はエタノール中で、対応するテトラブチルアンモニウム塩を支持電解質と

表1 結晶パラメータ

Compound	(MOET-TTP) ₂ ClO ₄	(MOET-TTP) ₂ PF ₆	(MeDTMO) ₂ AsF ₆
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (#12)
<i>a</i> / Å	8.109(3)	8.071(2)	35.24(3)
<i>b</i> / Å	20.422(7)	20.894(4)	12.186(9)
<i>c</i> / Å	6.536(2)	6.4845(15)	3.956(3)
α / °	98.23(3)	97.634(18)	90
β / °	94.38(4)	93.689(16)	92.40(1)
γ / °	78.06(3)	77.408(14)	90
<i>V</i> / Å ³	1046.7(7)	1057.1(4)	1697.7(22)
<i>R</i> ₁ ; <i>R</i> _w	0.0656, 0.1756	0.0963, 0.2461	0.0954; 0.2791
<i>GOF</i>	1.150	0.976	1.134

して使い 25 °C で行った。暗茶色の板状晶として (MOET-TTP)₂X (X = ClO₄, PF₆)を、茶色の細長い板状晶として (MeDTMO)₂AsF₆を得た。得られた単結晶を用いてX線結晶構造解析を行い、抵抗の温度依存性を測定した。

【結果と考察】(MOET-TTP)₂X (X = ClO₄, PF₆)および (MeDTMO)₂AsF₆の結晶パラメータを表1に示す。(MOET-TTP)₂X (X = ClO₄, PF₆)は互いに同型であり、BMO-TTP 塩の構造に類似している。ドナ

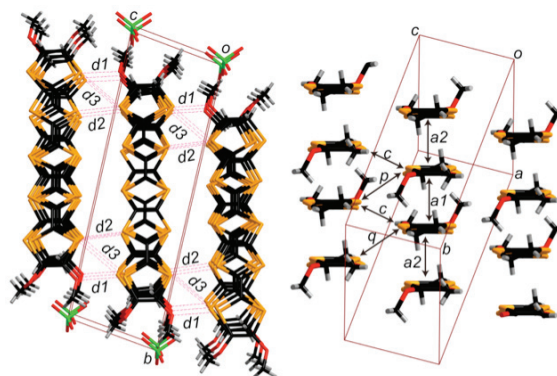


図1 (MOET-TTP)₂ClO₄の結晶構造. *d*1 = 3.245(4), *d*2 = 3.512(1), *d*3 = 3.486(2) Å

一分子は一分子独立で一般位置にあり、アニオン分子は中心の塩素原子やリン原子が格子点に位置しているため、ドナーとアニオンの比は2:1である。また、四面体イオンである ClO_4^- の酸素原子は対称心上に塩素原子があるためディスオーダーしている。図1に $(\text{MOET-TTP})_2\text{ClO}_4$ の結晶構造を示す。ドナー分子は a 軸方向に沿ってカラムを形成し、 ac 面に β 型の伝導層が形成されている。これまでの TTP 導体の研究から分子内にカルコゲノメチル基とエチレンジチオ基が同時に存在する場合、 θ 型の分子配列を与えやすいことが知られていた^[4]。しかしながらメキシ基とエチレンジチオ基が同時に存在する MOET-TTP 塩では β 型の分子配列の塩が得られている。MOET-TTP 塩でも BMO-TTP 塩でみられたメキシ基の分子内水素結合が形成されている。このような分子内水素結合は他のカルコゲノメチル基ではあまりみられないため、この分子内水素結合が β 型の分子配列を優勢にしている原因の一つと考えられる。図2に強結合近似法により計算された $(\text{MOET-TTP})_2\text{ClO}_4$ のバンド構造とフェルミ面を示す。 k_c - k_a 面内で閉じたフェルミ面を示し、二次元的な電子構造であることが示唆された。

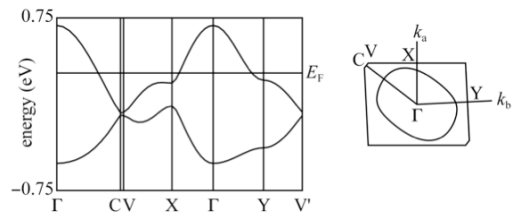


図2 $(\text{MOET-TTP})_2\text{ClO}_4$ のバンド構造およびフェルミ面。重なり積分値 ($\times 10^{-3}$): $a1 = 19.6$, $a2 = 25.1$, $c = -4.3$, $p = 5.4$, $q = 9.8$ 。

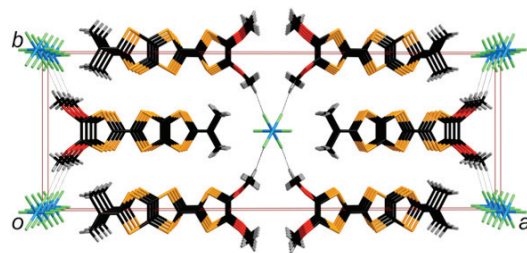


図3 $(\text{MeDTMO})_2\text{AsF}_6$ の結晶構造。

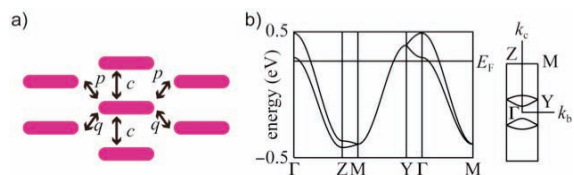


図4 $(\text{MeDTMO})_2\text{AsF}_6$ a) 模式的なドナー分子配列; b) バンド構造およびフェルミ面。重なり積分値 ($\times 10^{-3}$): $c = -19.7$, $p = 3.1$, $q = 1.8$ 。

$(\text{MeDTMO})_2\text{AsF}_6$ の結晶構造を図3に示す。ユニットセル内にドナーが4分子、アニオンが2分子含まれているので、ドナーとアニオンの比は2:1である。ドナー分子は c 軸方向に沿ってユニフォームに積層し、 bc 面に β 型の伝導層が形成されている。メキシ基置換 TTP 系ドナーのラジカルカチオン塩でみられた分子内 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 型水素結合は形成されず互いに開いた構造をとり、アニオンのフッ素原子とドナーのメチル基の間に vdW 半径の和以下の接触がみられる。バンド計算の結果この塩は積層方向(c -軸)に擬一次元的な電子構造を有していることが判った(図4)。

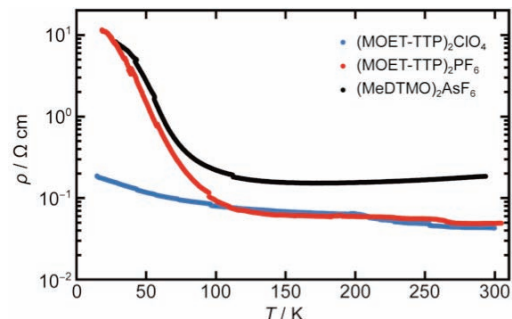


図5 比抵抗の温度依存性。

図5に抵抗の温度依存性を示す。バンド計算から擬一次元的な金属と予想された $(\text{MeDTMO})_2\text{AsF}_6$ は室温から金属的な性質を示し、175 K で抵抗が最小となり、それ以下の温度では半導体的に振る舞った。また、二次元的な金属と予想された MOET-TTP 塩は室温から半導体的な性質を示した。 $(\text{MeDTMO})_2\text{AsF}_6$ の金属-半導体転移のメカニズムや MOET-TTP 塩におけるバンド計算と伝導性の矛盾点について現在検討している。

【参考文献】 [1] a) Y. Misaki *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1410; b) H. Nishikawa *et al.*, *Synth. Met.* **1999**, 102, 1963. [2] 伊藤他, 第90春季年会 **2010**, 3E4-36. [3] 朝光他, 西日本大会2009, **2009**, 2P116. [4] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, 10, 024301.