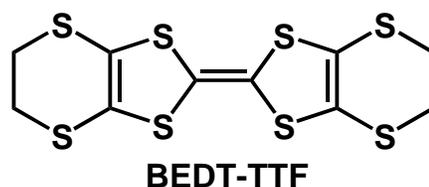


バンド幅制御による物性発現を目指した、 α' -相 BEDT-TTF 塩—ハロゲン化銅混晶の合成と物性評価

(東北大学院・理) ○久保 和也、山下 正廣

【序】ドナー性分子性導体の構成分子である BEDT-TTF (右図)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。同一のドナー配列をもつ結晶でも、複数のアニオン



を結晶内に存在させた混晶を作成することにより、BEDT-TTF ラジカルカチオン塩のバンドフィリングやバンド幅の制御を行うことができ、物性の制御が可能となる [1]。 κ -[BEDT-TTF]₂(Cu(N(CN)₂)Cl_{1-x}Br_x) の超伝導転移圧力の変化や [2]、 θ -[BEDT-TTF]₂(Rb_{1-x}Cs_x)Zn(SCN)₄ における金属—絶縁体転移温度の変化、 θ -[BEDT-TTF]₂(I₃)_{1-x}(A)_x (A = AuI₂⁻ and I₂Br⁻)の‘部分的’超伝導の発現[3]、などがバンド幅制御による物性制御の例として挙げられる。一般的に、上述のような 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。そこで我々は、BEDT-TTF とハロゲン化銅(II)の化学的な酸化還元反応により、[CuX₂]²⁻ (X = Br, Cl) を対アニオンとして有する新しい混晶系 BEDT-TTF ラジカルカチオン塩の合成を試みた。このような化学的な酸化法を用いれば、酸化剤の濃度比を変化させることにより、種々の組成を有する混晶の作成が容易になる。本研究では、直線的な構造をもつ [CuX₂]²⁻ (X = Br, Cl)を対アニオンとして有する混晶、 α' -[BEDT-TTF]₂[CuBr₂]_{0.4}[CuCl₂]_{0.6} (**1**) 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。

【合成】CuBr₂ のメタノール(MeOH)溶液 (1 mmol)と CuCl₂ の MeOH 溶液 (1 mmol)の混合溶液 A (CuBr₂:CuCl₂ = 6:4, 10ml)を調整した。その溶液と、BEDT-TTF (15 mg, 0.039

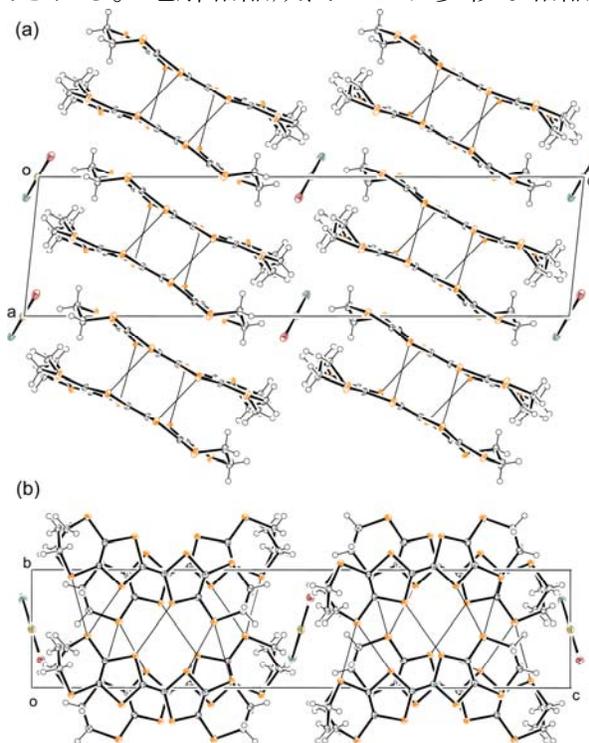


図1 混晶 **1** の構造

mmol) の THF 溶液 (10 ml) 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。

【結果と考察】(結晶構造) 図 1 は、混晶 **1** の臭素と塩素の比が 4 : 6 の構造である。BEDT-TTF 分子の層と CuX_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、 α' 型に類似している分子配列である [5]。カチオンおよびアニオン部分に、大きなディスオーダーはみられない。臭素と塩素の絶対配置は決められていない。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 (3.366-3.580 Å)。BEDT-TTF 分子内の各結合距離から次式 $\delta = (B+C)-(A+D)$ (図 2) をもちいて計算した d の値から見積もった BEDT-TTF の形式電荷は +0.5 であった [6]。

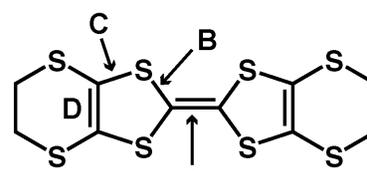


図 2 結合の位置

(重なり積分とバンド構造) 混晶 **1** 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** 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。a 軸方向に弱い二量体が形成されている。図 3 に、この錯体のバンド構造を示した。擬一次元的なフェルミ面を有することがわかった。このようなバンド構造は、 α' 型構造を有する BEDT-TTF ラジカルカチオン塩に特徴的なバンド構造である [5]。

表 1 BEDT-TTF の HOMO どうしによる重なり積分の値 $S (\times 10^{-3})$

a1	-13.1	b1	1.6
a2	-8.1	b2	-0.33
		b3	-0.73

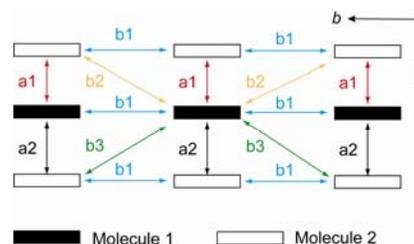


図 3 BEDT-TTF の分子配列

(電気伝導度) 電気伝導度の温度変化を **1** は交流 4 端子法により測定した。**1** は、半導体的挙動 ($\rho_{rt} = 2 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$, $E_a = 0.2 \text{ eV}$) を示した。詳しい電子状態は当日報告する。

【参考文献】[1] T. Mori, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4947. [2] a) H. Posselt *et al.*, *Synth. Met.* **1995**, *70*, 917; b) T. Ishiguro *et al.*, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1471. [3] H. Mori *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2000**, *69*, 1751. [4] R. Kato *et al.*, *Chem. Lett.* **1986**, 957. [5] a) T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2011; b) M. A. Beno *et al.*, *Solid State Commun.* **1986**, *57*, 735; c) M. Kurmoo *et al.*, *Synth. Met.* **1988**, *22*, 415; d) S. D. Obertelli *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1*, 5671. [6] P. Guionneau *et al.*, *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1973.

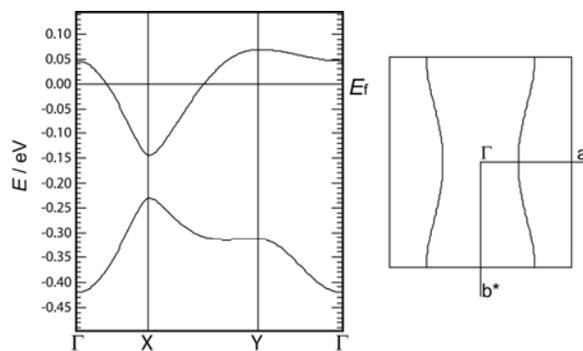


図 4 BEDT-TTF の分子配列