

電荷移動錯体 NT_3MCl_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) の構造と非線形伝導(名大院理¹, 名大物質国際研²) ○松浦恭平¹, 水津理恵², 松下未知雄¹, 阿波賀邦夫²

【序】

環状チアジラジカルは空气中で安定に存在し、 π - π 相互作用および $\text{S}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ 分極による $\text{S}\cdots\text{S}$ または $\text{S}\cdots\text{N}$ 相互作用によって三次元的な結晶構造を形成しやすい。このような特徴から、チアジラジカルは分子性磁性体、伝導体のビルディングブロックとして魅力的な物性が期待される。

今回用いたチアゾール系ドナーである NT (= Naphtho(2,1-d: 6,5-d')bis([1,2,3]dithiazole, 図 1) は TTF と同程度の酸化還元電位を有し、様々なアニオンと電荷移動錯体を形成する。なかでも GaCl_4^- を対アニオンに用いた塩などでは電荷秩序を有し、室温、低電場の比較的温和な条件で負性抵抗現象が観測されている[1]。今回我々は、新たに 2 価陰イオンである MCl_4^{2-} ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) の塩 NT_3MCl_4 を電解法により合成し、結晶構造解析および電気伝導測定等の物性測定を行った。

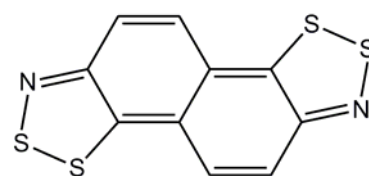


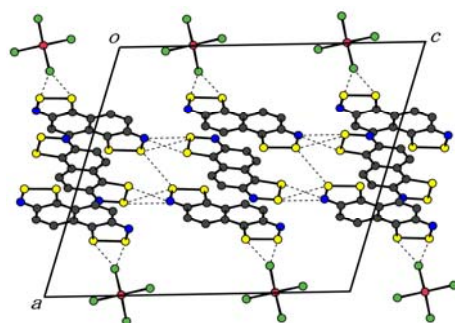
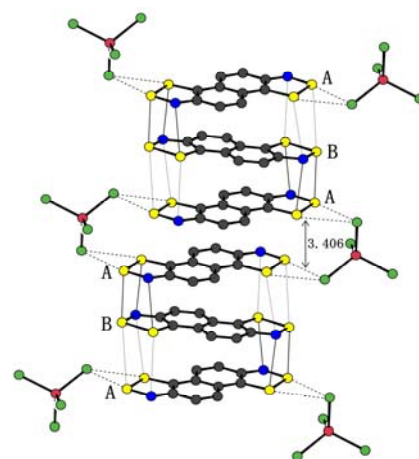
図 1 NT の分子構造

【実験】

NT は文献[2]に従って合成した。 NT_3MCl_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) の結晶は支持電解質として $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{MCl}_4]$ を、溶媒としてジクロロエタン:二硫化炭素 = 1:1 溶媒を用い、電解法で得た。またこのとき、2:1 塩である NT_2MCl_4 の結晶も生じた。電気伝導度測定は二端子法を用いて行い、電流-電圧特性はジュール熱による温度上昇を極力防ぐため、パルス電流(パルス間隔 500 ms, 印加時間 50 ms, 遅延時間 20 ms)を掃引して測定した。

【結果・考察】

得られた NT_3MCl_4 塩について X 線結晶構造解析を行った結果、 CoCl_4 塩と ZnCl_4 塩はともに同様の構造をしていた。解析結果を図 2 に示す。各 NT 分子は互いに三量体を形成し、 π - π 相互作用によって a 軸方向に積層していた。また c 軸方向には $\text{S}\cdots\text{N}$ および $\text{S}\cdots\text{S}$ 原子間近接を介してネットワークを形成している。NT 分子の電荷と

図 2 NT_3MCl_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) の結晶構造

S-N 結合長の間には負の相関があり、種々の錯体について、電荷と S-N 結合長の関係が既に知られている。その関係から NT_3MCl_4 塩について、各 NT の電荷を求めると、図中 A で示す NT は +0.5、図中 B で示す NT は +1.0 となり、電荷秩序を有していることがわかった。また電解の際に得られた NT_2MCl_4 塩についても X 線結晶構造解析を行った結果、この塩では π - π 相互作用および S \cdots N、S \cdots S 原子間近接は確認できず、また全ての NT の電荷は +1.0 であった。

二端子法を用いた電気伝導度測定では $M = \text{Co}, \text{Zn}$ とともに室温での伝導度は $40\sim 60 \text{ } \Omega\text{cm}$ 程度で、電荷秩序から予想される通り、半導体的な挙動を示した。またアレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは 0.22 eV で他の NT 塩と同程度の値であった(図 3)。

パルス電流を用いた電圧-電流測定では室温においても顕著な負性抵抗現象が観測された。 $M = \text{Zn}$ についての測定結果を図 4 に示す。室温における閾電場はおよそ 200 Vcm^{-1} で他の電荷秩序を有する NT 塩と同様、一般的な有機半導体結晶より一桁程度小さい値であった。また NT_2MCl_4 についても同様に電圧-電流測定を行ったが、このような低電場での負性抵抗は確認されなかった。

これまでに得られている NT 塩について、電荷秩序と室温、低電場での負性抵抗現象の有無をまとめると表 1 のようになる。表から明らかなように、室温、低電場で負性抵抗現象が確認されている塩はいずれも電荷秩序を有している。このことから、NT 塩における低電場での負性抵抗現象は熱的な寄与だけでなく、電場の印加によって電荷秩序の一部が融解し、高伝導状態をとるようになったためと考えられる。

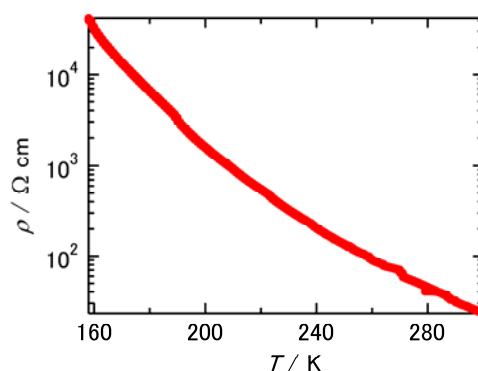


図 3 抵抗率の温度依存性

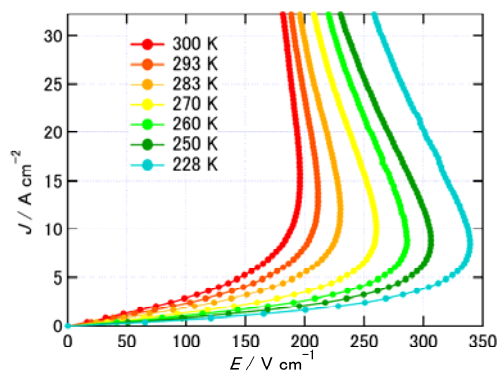


図 4 NT_3ZnCl_4 の J-E 特性

表 1 各 NT 塩の電荷秩序と室温、低電場での負性抵抗現象の有無 (○ … 有、× … 無)

塩	NT_3MCl_4 ($M = \text{Ga}, \text{Fe}$)	NT_3MCl_4 ($M = \text{Co}, \text{Zn}$)	$\text{NT}_5(\text{AuI}_2)_4$	NTMCl_4 ($M = \text{Ga}, \text{Fe}$)	NT_2MCl_4 ($M = \text{Co}, \text{Zn}$)	NT·TCNQ
電荷秩序	○	○	○	×	×	×
負性抵抗	○	○	○	×	×	×

[1] K. Okamoto, T. Tanaka, W. Fujita, K. Awaga and T. Inabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4516 (2006).

[2] T. M. Barclay, I. J. Burgess, A. W. Cordes, R. T. Oakley and R. W. Reed, *Chem. Commun.*, 1939 (1998)