

(DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}の合成と特異な輸送特性

(京大院理¹, 長岡技科大², NHMFL³) 川口 玄太¹, 前里 光彦¹, 北川 宏¹, 今久保 達郎², David Graf³, Anhdika Kiswandhi³, James S. Brooks³

Synthesis and Anomalous Transport Properties of (DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}

(Kyoto Univ.¹, Nagaoka Univ. of Tech.², NHMFL³) Genta Kawaguchi¹, Mitsuhiro Maesato¹, Hiroshi Kitagawa¹, Tatsuro Imakubo², David Graf³, Anhdika Kiswandhi³, James S. Brooks³

【序】DIETSe (= diiodo(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)は TTF 類縁体のドナー分子であり、高伝導性を得るために環骨格の拡張や硫黄のセレン置換を行っているほか、ヨウ素置換基をもたせることでドナーの伝導π電子と磁性アニオンとの相互作用(π-d 相互作用)の向上を狙った設計となっている(図 1)^[1]。

(DIETSe)₂FeX₄[X=Cl, Br]の系は、図 2 のような同形構造を有する。ドナーのヨウ素置換基と磁性アニオンのハロゲン間は、ファンデルワールス半径和よりも短く、この原子間接触(赤色破線)が、骨格の保持に寄与していると考えられている。(DIETSe)₂FeX₄[X=Cl, Br]はともに擬一次元有機導体であり、室温から低温まで金属的挙動を示す。しかし、低温域では、ハロゲン種の違いによって、物性が異なっている。Cl 塩では、約 12 K で伝導性π電子のスピンドensity波(SDW)転移が起き、約 2.5 K で Fe スピンの反強磁性(AF)転移が起こるのに対して、Br 塩では、約 7 K で反強磁性転移と同時に金属-絶縁体転移が起こる^[2]。また、磁化率や磁気トルクの測定により決定された磁化容易軸の方向や、伝導性π電子と局在スピンの相互作用に起因する磁気抵抗の異常なども、Cl 塩と Br 塩では異なることがわかっている。

本研究では、こうした物性と構造の相関や、磁気抵抗などに見られるπ-d 相互作用の詳細を調べることで、この系を統一的に理解することを目的として、混晶(DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}の合成と物性測定を行った。

【実験】TBA-FeCl₄ と TBA-FeBr₄ を支持電解質として用いた電解合成によって、混晶(DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}を得た。得られた試料は、単結晶 X 線構造解析や SEM/EDX によって組成・構造の評価を行った。各組成の混晶の相挙動を調べるため、単結晶を用いて伝導度測定を行った。また、π-d 相互作用の詳細について調べるために、磁気抵抗、磁気トルクの測定を行った。

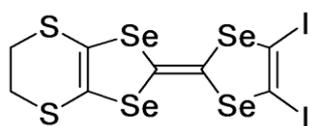


図1. DIETSe分子

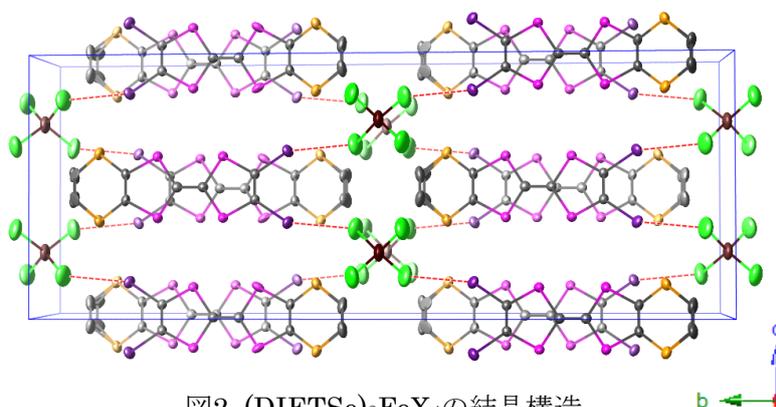


図2. (DIETSe)₂FeX₄の結晶構造

【結果と考察】SEM/EDXにより、混晶中でBrとClは均一に固溶しており、混晶の組成は、合成時の組成と等しいことが確かめられた。単結晶X線構造解析から、混晶の結晶構造はCl塩、Br塩と同形であり、格子パラメータはBr含有率が増加するにつれ、ほぼ線形に増加することがわかった(図3)。伝導度測定から求めた混晶の相図を図4に示す。Br含有率が増加すると、SDW相が低温まで抑制され、AF転移温度は上昇することが明らかとなった。特に、 $x = 0.75$ の混晶では、Br塩と同様に、SDW転移とAF転移が同時に起こっていることがわかった。これらの結果は、Brの増加により、次元性、 π -d相互作用の大きさが向上していることを示唆しており、系統的な混晶化によって、物理パラメータが制御できていることを示している^[3]。

さらに、混晶の π -d相互作用について調べるため、35 Tまでの強磁場下での磁気トルクおよび磁気抵抗測定を行った。図4に FeBr_3Cl 塩の磁気トルク、磁気抵抗測定の結果を示す。磁気トルク、磁気抵抗とも15 Tを境にAF秩序に伴うヒステリシスが見られ、伝導性と磁性の相関が顕著に現われている。同様の履歴現象は FeBr_2Cl_2 塩でも見られたが、 FeBr_4 塩では磁気トルクにヒステリシスは観測されていない。また、 FeBr_2Cl_2 塩では母物質の FeCl_4 塩よりも低い圧力下で、磁場誘起スピン密度波(FISDW)転移が観測された^[4]。当日は他の組成の混晶も含め、議論する予定である。

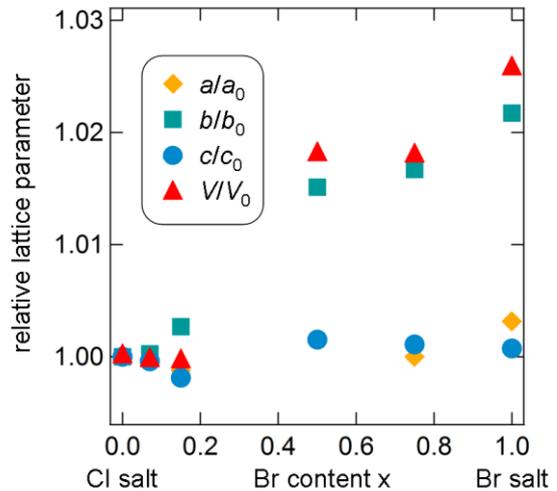


図3. 格子パラメータの比

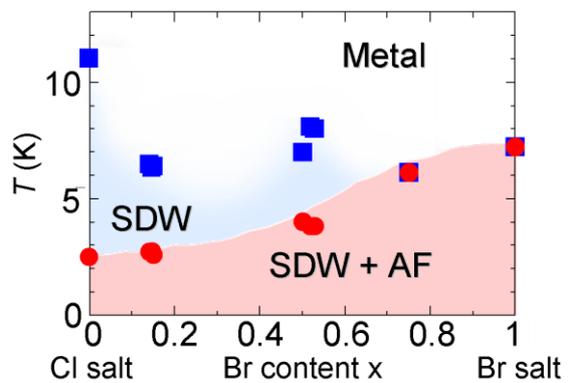


図4. 混晶 $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$ の相図

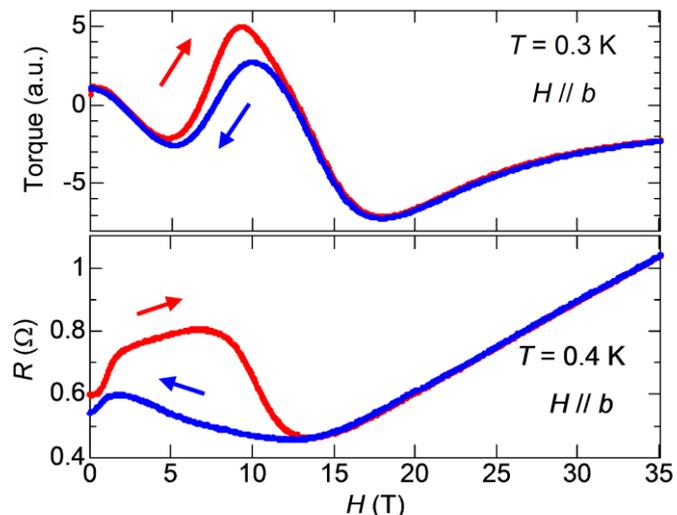


図5. $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_3\text{Cl}$ の磁気トルク(上)と磁気抵抗(下)

- [1] T. Imakubo *et al.*, *Synth. Met.*, **86**, 1883-1884 (1997).
- [2] T. Shirahata *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3381-3390 (2006).
- [3] 川口 他, 日本物理学会 第 67 回年次大会 24aBK-6.
- [4] 前里 他, 日本物理学会 第 67 回年次大会 24aBK-7.

1C11

白金 dmit 錯体系分子性導体における二量化ギャップおよび 三角格子構造の制御

(理研¹, 物材機構²) 野村 光城¹, 圓谷 貴夫^{1,2}, Majed Abdel Jawad¹, 崔 亨波¹,
宮崎 剛², 加藤 礼三¹

Control of Dimerization Gap and Triangular Lattice in Conducting Platinum-dmit Salts

(RIKEN¹, NIMS²) Mitsushiro Nomura¹, Takao Tsumuraya^{1,2}, Majed Abdel Jawad¹,
Hengbo Cui¹, Tsuyoshi Miyazaki², Reizo Kato¹

【研究背景】パラジウムジチオレン錯体[Pd(dmit)₂] (dmit = 1,3- dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)のラジカルアニオン塩は、常圧では通常モット (Mott) 絶縁体である。この錯体分子の二量化によって形成されるエネルギーギャップ (二量化ギャップ = $2t_H$ or $2t_L$) は、単量体の HOMO-LUMO ギャップ (ΔE) よりも大きい (Fig. 1)。このため、二量体ユニット[Pd(dmit)₂]₂では反結合性 HOMO ペアと結合性 LUMO ペアとのレベルの逆転が起こる (Fig. 1(a))。また、二量体[Pd(dmit)₂]₂⁻ユニットが三角格子を形成するため、強い電子相関とスピンプラストレーションが競合・共存する。その電子物性は、物理的外部刺激や化学修飾 (化学圧力) などの効果により緻密に制御することが可能であり、四級オニウムカチオン R_4Z^+ を有する $(R_4Z)[Pd(dmit)_2]_2$ 塩 ($R = Me, Et$) においては、アルキル基 R を修飾することで基本的な結晶構造を変えることなく、二量体[Pd(dmit)₂]₂間の HOMO...HOMO トランスファ積分 (t_B, t_s, t_r in Fig. 2), つまり三角格子の異方性を制御できることがわかっている⁽¹⁾。一方、二量体内の HOMO...HOMO トランスファ積分 (t_H in Fig. 2) に関しては、カチオン修飾の効果が非常に小さい。しかし、 t_H の値を制御することは、上記の二量化ギャップあるいは HOMO バンドと LUMO バンドの重なりなどを制御できることを意味しており、2次元モット系分子性導体の緻密な電子物性制御のために重要な要素の1つである。我々は以前、[Pd(dmit)₂]分子の中心金属を白金に変えることで、結晶の基本構造を保持したまま t_H を効果的に小さくできることを見出した。さらに、対カチオンのテトラメチルオニウムカチオン Me_4Z^+ ($Z = N, P, As, Sb$) の種類を変えることで、二量体[Pt(dmit)₂]₂内の t_H はカチオンのサイズに対して柔軟に変化することも報告している⁽²⁾。そこで本研究では、エチル基を含む対カチオン (Fig. 3) を [Pt(dmit)₂]塩に導入し、カチオンのサイズ効果等による構造制御と物性について検討した。以前行われた Me_4Z^+ 塩のデータと合わせて報告する。

【結果と考察】対カチオンとして $EtMe_3P^+$, $EtMe_3As^+$, $EtMe_3Sb^+$, $Et_2Me_2P^+$ および $Et_2Me_2As^+$ を有する [Pt(dmit)₂]塩を、電解酸化あるいは空気酸化によって作成した (Fig. 3)。 $EtMe_3P^+$ 塩の主生成物は空間群 $P2_1/m$ を有する結晶であり、2つの等価な伝導層を持ち、各層における分子積層方向は互いに平行である。一方、他のカチオン塩は空間群 $C2/c$ を有する β , γ あるいは β' 型の結晶であり、2つの伝導層は等価であり、立体交差型カラム構造である。また、Fig. 3のすべての [Pt(dmit)₂]塩は同じカチオンを有する [Pd(dmit)₂]塩と同形であった。

結晶中における二量体[Pt(dmit)₂]₂内の Pt-Pt 距離は、 $P2_1/m$ - $EtMe_3P^+$ 塩の 3.156 Å が最も短く、 β' 塩の中では 3.182 Å ($Et_2Me_2P^+$ 塩) から 3.308 Å (Me_4P^+ 塩) まで柔軟に変化することがわか

った。それに伴い、二量体内トランスファ積分 t_H は、413 meV (EtMe₃P⁺塩) から 359 meV (Me₄P⁺塩) まで幅広く変化する。一方、[Pd(dmit)₂]₂ の場合は、 t_H が 436 meV から 449 meV の比較的狭い範囲内で変化する⁽³⁾。β'塩の中では、カチオンのサイズが小さいほど t_H が小さくなることより、[Pt(dmit)₂]₂ のβ'-Me₄P⁺およびβ'-Me₄As⁺塩においては、その二量化ギャップが他の塩に比べて小さい。その結果、反結合性 HOMO ペアと結合性 LUMO ペアのレベルが互いに接近し、HOMO バンドと LUMO バンドが重なると予想される (Fig. 1(b))。

今回得られた[Pt(dmit)₂]₂ の EtMe₃Z⁺塩および Et₂Me₂Z⁺塩は、常圧下・高温領域において金属的振る舞いを示した。これらの結果は、以前報告した[Pt(dmit)₂]₂ の Me₄Z⁺塩 (Z = P, As, Sb) の金属的挙動と類似している⁽²⁾。すなわち、[Pt(dmit)₂]₂ の電気的性質は、常圧下モット絶縁体である[Pd(dmit)₂]₂ のそれとは大きく異なる。[Pt(dmit)₂]₂ 塩 (Fig. 3) は 150-220 K の範囲内で金属-絶縁体転移を起こすが、低温領域では電荷秩序状態を形成していることがわかった。また、その相転移温度は対カチオンの種類によって異なる。すべての[Pt(dmit)₂]₂ 塩は数 kbar の静水圧により絶縁化するが、これは圧力効果により二量化が強くなることで、モット絶縁状態に移行するものと示唆される。

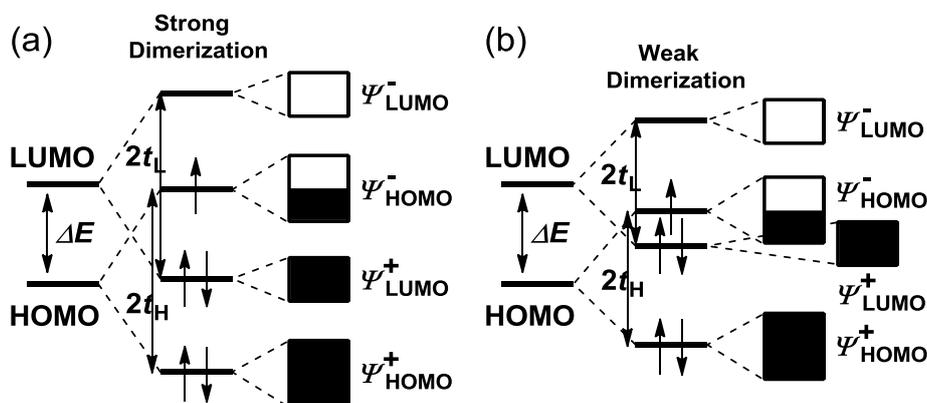


Fig. 1. (a) 強く二量化した (R₄Z)[Pt(dmit)₂]₂ 塩のバンド構造, (b) 弱く二量化した (Me₄P)[Pt(dmit)₂]₂ 塩のバンド構造 ($2t_H$, $2t_L$: 二量化ギャップ, ΔE : [M(dmit)₂]₂ 単量体の HOMO-LUMO ギャップ)

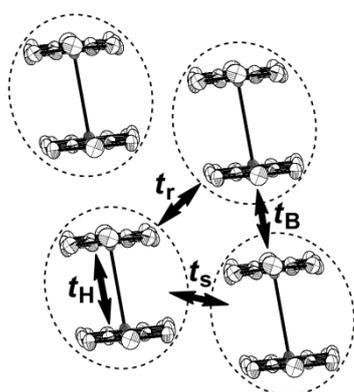
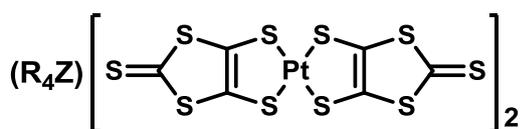


Fig. 2. 二量体[M(dmit)₂]₂ が形成する三角格子構造 (t_H : 二量体内トランスファ積分, t_B , t_s , t_r : 二量体間トランスファ積分)



R₄Z =

Me₄N⁺ (β, γ), (FCH₂)Me₃N⁺ (β)
 Me₄P⁺ (β'), EtMe₃P⁺ (P2₁/m), Et₂Me₂P⁺ (β')
 Me₄As⁺ (β'), EtMe₃As⁺ (β'), Et₂Me₂As⁺ (β')
 Me₄Sb⁺ (β'), EtMe₃Sb⁺ (β')

Fig. 3. 四級の対カチオンを有する[Pt(dmit)₂]₂ 塩 (カッコ内は結晶のタイプあるいは空間群)

三角格子の異方性制御による、量子スピン液体の発現；

Et₂Me₂As_xSb_{1-x}[Pd(dmit)₂]₂ 混晶系の磁性状態

(理研¹、阪大理²、東理大理工³、分子研⁴)

上田康平¹, 崔亨波¹, 山下智史², 福永武男³, 山本浩史^{1,4}, 加藤礼三¹

Quantum spin liquid state induced by control of frustration parameter

in triangular lattice; Magnetic state of Et₂Me₂As_xSb_{1-x}[Pd(dmit)₂]₂

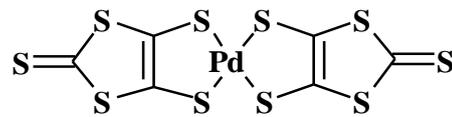
mixed crystals

(RIKEN¹, Osaka Univ.², Tokyo University of Science³, Institute for Molecular Science.⁴)

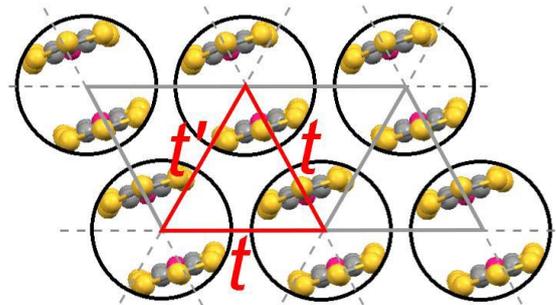
Kouhei UEDA¹, Hengbo CUI¹, Satoshi YAMASHITA², Takeo FUKUNAGA³,

Hiroshi YAMAMOTO^{1,4}, Reizo KATO¹

【序】三角格子上に電子スピンを並べた時、幾何学的フラストレーションにより磁気秩序が妨げられ、量子揺らぎに支配された量子スピン液体 (QSL) という状態が現れる。近年、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ 上で QSL が実現されたことから、その量子状態の解明を目指して多くの研究が開始されたが、未だ結論は得られていない。(Cation⁺)[Pd(dmit)₂]₂ は、結晶中で二量体[Pd(dmit)₂]₂ あたり 1 個の電子 (スピン 1/2) が局在するモット絶縁体である。二量体間の移動積分 (t, t') は、この系の三角格子が近似的に二等辺三角形を成すことを示しており、その比 (t'/t) がフラストレーションの度合いを示すと考えられる。対カチオンの大きさを変えることで、同形構造を保ちながら t'/t の値を変化させることができ、様々な基底状態を作り出せる。混晶化によって t'/t を精密に制御できれば、QSL と隣接相の境界上での振る舞いを明らかにできると考えられる。我々は、QSL を発現する EtMe₃Sb 塩と、Me₄Sb 塩との混晶を合成し、混晶上に QSL 様の振る舞いを観測し、報告してきた。この QSL 様の



Pd(dmit)₂ 分子



[Pd(dmit)₂]₂ 二量体の配列

振る舞いが、 t'/t で制御されたフラストレーション電子系の本質的性質であるか、それとも、 EtMe_3Sb^+ カチオンの偏在や、カチオンの混合による乱れの効果等によるものかを明らかにすることは、電子物性を論じるうえで欠くことができない。

そこで本研究では、反強磁性秩序(AFLO)を与える $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}$ 塩と、電荷秩序(CO)を与える $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 塩との混晶塩 ($\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$) と、異なる T_N を与える、 Me_4As 塩と Me_4Sb 塩との混晶塩 ($\text{Me}_4\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$) を用い、三角格子の異方性制御による QSL 実現の検証と、 t'/t が変化していく過程で、秩序状態がどのように現れるかを、磁化率測定によって調べた。磁化率は Quantum Design 社製 MPMS で室温から 2 K まで測定した。

【結果と考察】

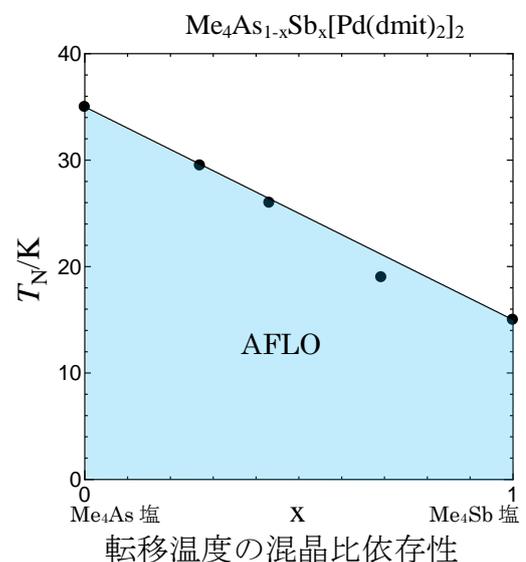
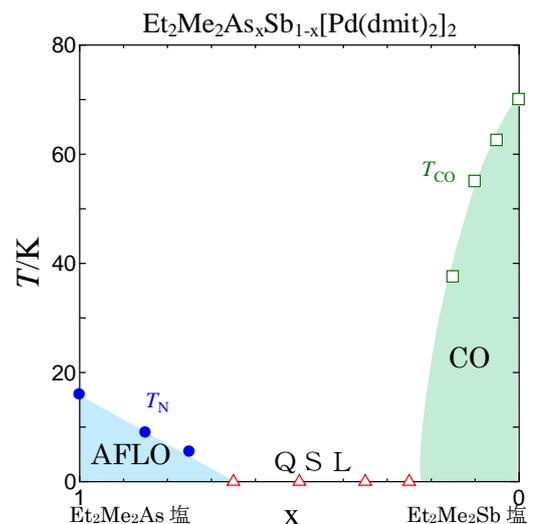
(a) $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 混晶

x が大きな領域では、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}$ 塩 ($x=1$) で 16 K であった AFLO 転移温度 T_N は、 x の減少とともに急激に低下した。 $x \leq 0.65$ の領域では、2 K まで、AFLO 転移は検出されなかった。このような、 T_N の急激な減少は、 $(\text{Me}_4\text{Sb})_{1-x}(\text{EtMe}_3\text{Sb})_x[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 混晶塩でも観測されている。一方、 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ 塩 ($x=0$) で 70 K であった CO 転移温度 T_{CO} は、 x の増加とともに急激に低下した。 $x \geq 0.25$ の領域では、2 K まで、CO 転移は検出されなかった。

$0.25 \leq x \leq 0.65$ の領域では、AFLO、CO 転移ともに検出されず、本混晶上で、量子スピン液体状態が発現しているものと理解される。適切に異方性を制御することで、QSL を与えない二種類のカチオンの混晶においても、QSL が発現したことは、一連の $(\text{Cation}^+)[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩で観測されてきた、量子スピン液体が、 t'/t に特徴づけられた、電子状態の本質的ふるまいであることを強く支持する。

(b) $\text{Me}_4\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 混晶

QSL 近傍の混晶が、 t'/t の変化に伴って急激に、秩序化温度が低下するのに対し、それぞれ 35 K と 15 K に T_N を持つ、 Me_4As 塩と Me_4Sb 塩の混晶は、組成 x にほぼ比例して、 T_N が変化した。これは、 $(\text{Me}_4\text{Sb})_{1-x}(\text{EtMe}_3\text{Sb})_x[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ や $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ で観測された、QSL 近傍の T_N の急激な低下が、カチオンの混合による乱れの効果等によるものではなく、電子状態を反映したものであることを示唆する。



転移温度の混晶比依存性

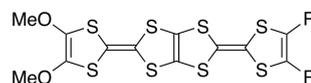
1C13

セレン原子を有するメキシ基置換 TTP 導体の合成、構造と物性
(愛媛大院理工) 白旗 崇, 村上 直弥, 土岐 慎也, 伊藤 鉄也, 御崎 洋二

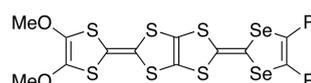
Synthesis, structures and physical properties of selenium-containing BDT-TTP derivatives with methoxy groups

(Ehime University) Takashi Shirahata, Naoya Murakami, Shinya Toki, Tetsuya Ito, Yohji Misaki

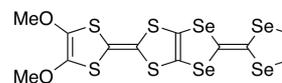
【序】我々はこれまでにメキシ基を有する BDT-TTP 誘導体 **1a** 及び **1b** を合成し、これらを成分とする分子性導体の構造と物性を明らかにしている。**(1a)₂X** (X = PF₆, AsF₆)におけるドナー分子配列はβ型であり、分子内のメキシ基の間に CH...O 型の水素結合が形成されている^[1]。これらの塩は低温まで金属的な振る舞いを示すが、**(1b)₂X** (X = ClO₄, PF₆) は **1a** の塩と類似したβ型のドナー分子配列であるにもかかわらず、室温から半導体的な振る舞いを示すことを報告している^[2]。BDT-TTP 系ドナーの硫黄原子を系統的にセレン原子に置換した場合、置換する位置によって分子間相互作用の増大による金属状態の安定化や、分子内における電荷の不均化に起因する金属状態の不安定化が起きることが分かっている^[3]。今回、**1a,b** の硫黄原子を系統的にセレン原子に置換したドナーとして **1c**, **2a,b** 及び **3a** を合成し、これらのドナーのカチオンラジカル塩の構造と伝導性について検討したので報告する。



DMO-TTP (**1a**): R = H
MOET-TTP (**1b**): R-R = S(CH₂)₂S
MOES-TTP (**1c**): R-R = Se(CH₂)₂Se



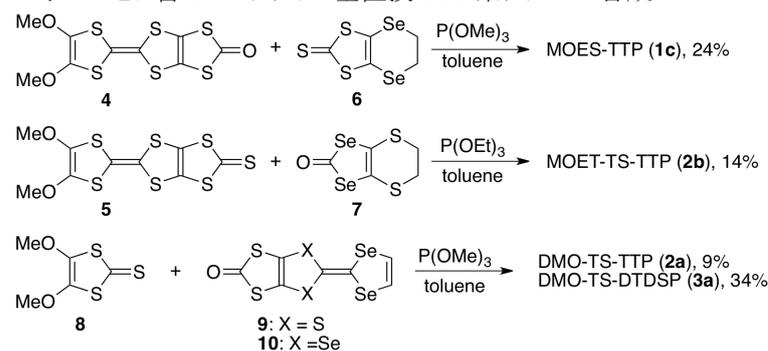
DMO-TS-TTP (**2a**): R = H
MOET-TS-TTP (**2b**): R-R = S(CH₂)₂S



DMO-TS-DTDS (**3a**)

【結果と考察】新規メキシ基置換 TTP 誘導体の合成はスキーム 1 に従って行い、対応するケトン及びチオン (**4-10**) を亜リン酸トリアルキルによりクロスカップリングさせることにより、**1c**, **2a,b** 及び **3a** を収率 9-34% の収率で得ることに成功した。これらの新規ドナーはメキシ基の効果のため、他の含セレン TTP 系ドナーに比べ有機溶媒に対する溶解性が高い。

スキーム 1. 含セレンメキシ基置換 TTP 系ドナーの合成



電解法により、新規ドナー **1c**, **2a,b** 及び **3a** のカチオンラジカル塩の作製を検討したところ、全てのドナーについて PF₆, AsF₆ 塩が単結晶として得られ、全ての塩が **1a,b** 塩と同様にβ型のドナー分子配列であることが分かった(図1)。しかしながら、これらの塩は互いに同型ではなく、エチレンジカルコゲノ基を有する **1c**, **2b** の塩では、分子長軸方向に大きくずれた重なり様式 *a1* があるためβ₂₁ 型であるのに対して、エチレンジカルコゲノ基を持たない **2a**, **3a** の塩はほぼユニフォー

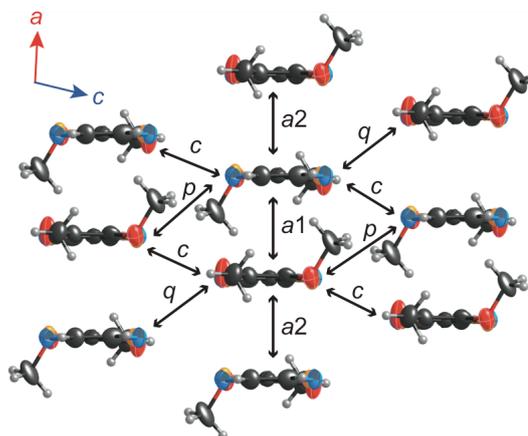


図1. **(3a)₂PF₆** のドナー分子配列

表1 新規カチオンラジカル塩の重なり積分値

compound	(1c) ₂ PF ₆	(1c) ₂ AsF ₆	(2b) ₂ PF ₆	(2b) ₂ AsF ₆	(2a) ₂ PF ₆	(2a) ₂ AsF ₆	(3a) ₂ PF ₆	(3a) ₂ PF ₆
phase	β ₂₁	β ₂₁	β ₂₁	β ₂₁	β ₂₀	β ₂₀	β ₂₀	β ₂₀
a1	17.6	18.6	16.1	17.4	25.0	25.5	13.5	13.7
a2	27.0	27.1	28.2	28.8	26.8	27.1	21.1	21.2
c	-7.5	-7.5	-1.5	-1.8	-1.9	-1.8	-1.7	-1.6
p	2.9	3.3	5.2	5.6	6.3	6.5	2.8	2.8
q	4.9	4.8	11.8	11.6	7.5	7.6	7.8	7.7
ratio ^a	0.42	0.37	0.55	0.49	0.07	0.06	0.44	0.43

$$^a \text{ratio} = \frac{|a1| - |a2|}{(|a1| + |a2|)/2}$$

ムな積層様式を持つβ₂₀型の分子配列である(図2)。拡張 Hückel 法によりドナー分子の HOMO の重なり積分を計算した(表1)。β₂₁型に属する **1c** と **2b** の塩は重なり積分 *a1* が *a2* よりも小さくなっており、二量化の度合いを表す *ratio* 値が 0.37–0.55 と比較的大きくなっている。これは図2に示したβ₂₁型の塩の重なり様式 *a1* から予測される結果と一致している。一方、β₂₀型に属する **2a** と **3a** の塩は積層様式がほぼユニフォームであるため、重なり積分 *a1* と *a2* に大きな差が無いと予想される。しかしながら、**3a** の塩では *a1* が *a2* よりも小さくなっており、*ratio* 値が **2a** の塩よりも大きいため二量化が強くなっている。また **2a** よりもセレン原子の置換数が多いにも関わらず、*a1*, *a2* の値が **2a** の塩よりも小さくなっている。これは TTF と TSF が融合した ST-STP の塩において見出されている分子内における HOMO の偏りと head-to-tail 型の積層様式を考えると説明ができ^[3a]、X 線結晶構造解析を基に密度汎関数法により計算した **3a** の HOMO は TSF 骨格よりも TTF 骨格にやや偏っていることと一致している(図3)。

図4に新たに得られたラジカルカチオン塩の抵抗の温度依存性を示す。いずれの塩についても高い室温伝導度(10–50 S cm⁻¹)を示し、マイクロクラックによる抵抗の飛びがみられるものの、低温まで金属的な性質を示す。これらの塩のバンド構造・フェルミ面と伝導挙動との相関については当日報告する。

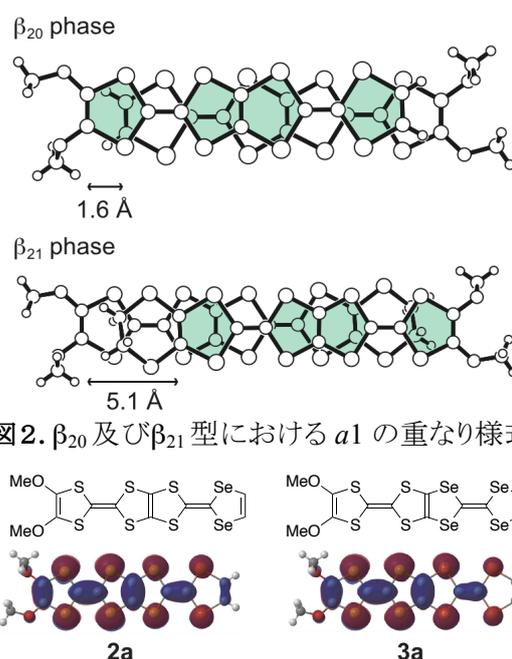


図2. β₂₀ 及びβ₂₁型における *a1* の重なり様式。

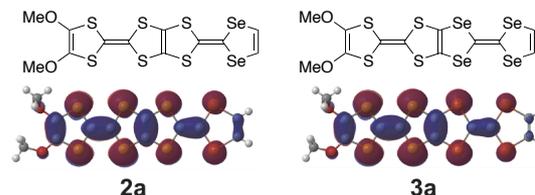


図3. **2a** 及び **3a** の HOMO.

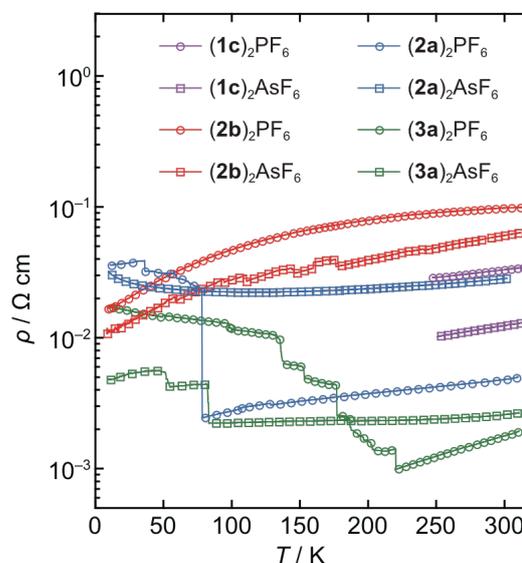


図4. 比抵抗の温度依存性。

- 【参考文献】 [1] T. Ito *et al.*, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 81. [2] 白旗他, 第4回分子科学討論会, **2011**, 2C22. [3] a) M. Ashizawa *et al.*, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 1094; b) Y. Bando *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2008**, 81, 947.

β - (BDA-TTP)₂I₃ での超伝導転移温度 および圧力の一軸ひずみ方向依存性

(首都大学東京大学院・理工¹, 兵庫県立大院・物質理²)

吉本 治男¹, 菊地 耕一¹, 山田 順一², 藤田 渉¹, 兒玉 健¹

Uniaxial Strain Orientation Dependence of Superconducting Transition Temperature and Critical Superconducting Pressure in β - (BDA-TTP)₂I₃

(Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, Japan¹,
Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Japan²)

Haruo Yoshimoto¹, Koichi Kikuchi¹, Jun-ichi Yamada²,
Wataru Fujita² and Kodama Takeshi²

<序>

β -(BDA-TTP)₂I₃ は ac 面に二次元伝導面をもつ有機伝導体である[1]。二次元有機伝導体においては、伝導面内での一軸ひずみによる電子状態の制御が期待できる。本物質では、 c 軸を含む約 130° の角度の範囲で超伝導が出現し、さらにその臨界圧力の圧力印加方向依存性により、 $1/4$ 充填バンドの電子状態から超伝導が出現したと考えられる[2]。

ところで、伝導面に垂直な一軸ひずみは、電子状態への影響をあまり及ぼさず、伝導面からずれた方向に圧力をかけた場合、電子状態は伝導面に投影した有効圧力によると考えられる。そこで、アニオンを挟む b 軸とドナーカラム間方向の c 軸が作る bc 面内の一軸ひずみを加えることにより、伝導挙動がどのように変化するかを検討した (Fig.1)。

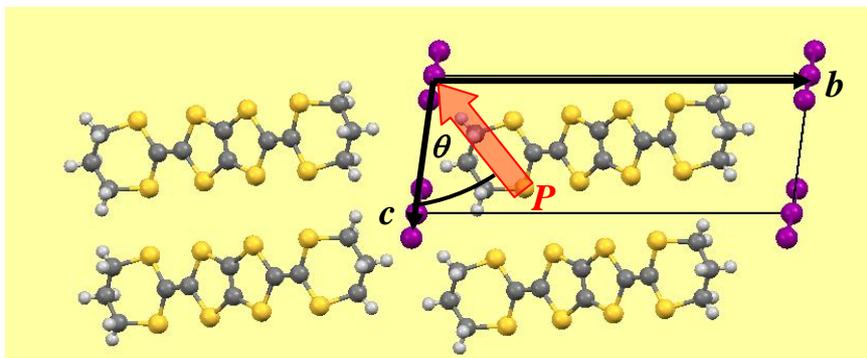


Fig.1 結晶構造と θ の関係

<実験>

本実験では、 bc 面で c 軸を 0° とし c 軸と加圧軸のなす角を θ と定義した (Fig.1)。 $10\ \mu\text{m}\phi$ の金線をカーボンペースを用いて、結晶に 4 本接着した。X 線解析により、 θ を測定し、エポキシ樹脂で圧力方向を固定した。エポキシ樹脂で固めたサンプルをピストンシリンダー型のセルに入れ、圧力を印加した。 $1.0\ \text{K}/\text{min}$ の速さで温度変化させながら、直流 4 端子法で電気抵抗率を測定した。本実験での圧力は、常温での圧力である。

<結果と考察>

圧力印加方向 θ と圧力との関係を Fig.2 に示す。●は超伝導が出現した臨界圧力、■は c 軸圧 7 kbar 下における室温から 80 K での活性化エネルギー (78 meV) とほぼ同様になる圧力をプロットした。印加方向が θ である場合、有効圧力は、 $P \times \cos \theta$ と予想される。そこで有効圧力が 7 kbar になる印加圧力を点線でプロットした。この点線と■は大きくずれており、単純に有効圧力を $P \times \cos \theta$ で見積もれないことが分かった。また、 $\theta = 8.6^\circ$ のデータは、 $\theta = 0^\circ$ より低い圧力になっており、原因は不明であるが、興味深い結果である。

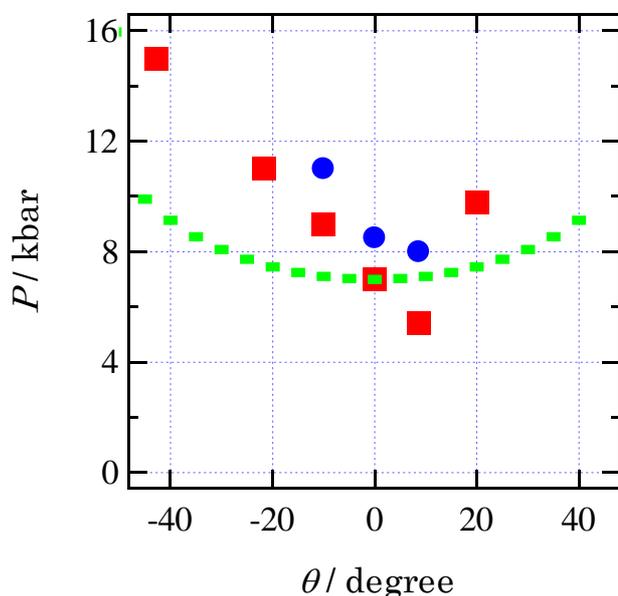


Fig.2 θ と圧力の関係

<参考文献>

- [1] J.Yamada, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2006**, 1331-1333
- [2] K.Kikuchi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 19590-19593

有機伝導体(BTBT)₂PF₆の構造と物性

(東工大院理工) 角屋 智史, 芦沢 実, 久米田 翔平, 川本 正, 松本 英俊, 森 健彦

Crystal Structure and Physical Properties of the Organic Conductor (BTBT)₂PF₆

(Tokyo Institute of Technology) Tomofumi Kadoya, Minoru Ashizawa, Shouhei Kumeta,

Tadashi Kawamoto, Hidetoshi Matsumoto, and Takehiko Mori

【序】 近年、有機半導体デバイスが応用上の観点から盛んに研究されている。我々は以前、有機半導体薄膜をレーザープロセスにより部分的に伝導性のあるカーボンに炭素化し、半導体自身から電極を作製するセルフコンタクト有機トランジスタ⁽¹⁾を報告した。さらに印刷法を用いて活性層の有機半導体薄膜を部分的に化学反応させて金属的な有機伝導体(電荷移動錯体)を作製し、これらを電極とするセルフコンタクト有機トランジスタ⁽²⁾を開発した。活性層に直接化学ドーピングをすることで、理論的には金属電極に比べてショットキー障壁の低下が期待できるが、このようなデバイスには同一の分子が有機トランジスタの活性層と高伝導な電荷移動錯体の両方を形成しなければならないという制約がある。このような観点から本研究では、優れた有機トランジスタ材料として注目を集めている有機半導体 BTBT (benzothienobenzothiophene)⁽³⁾をドナー分子に用いた電荷移動錯体を作成して、その性質を調べたので報告する。

【実験と結果】 Hセルの陽極に BTBT を 5 mg、陰極に支持電解質として(Bu₄N)PF₆ を 20 mg 入れて Ar ガスで置換した。溶媒としてジクロロメタンを用いて暗所で 5 μA で電解した。2 日から 3 日で、最大 2.4 × 0.25 × 0.2 mm³ 程度の黒色針状結晶を得た。同様に AsF₆ 塩、TaF₆ 塩も作成できた。単結晶 X 線構造解析により、組成比は(BTBT)₂PF₆ と定まった。結晶構造を図 1 に示す。構造は正方晶系、*P*4₂*c*、*a* = 13.490 (2) Å、*c* = 6.734 (2) Å、*V* = 1225.4 (4) Å³、*Z* = 2 であり、結晶学的に独立な分子は BTBT 0.5 分子と PF₆ 0.25 分子、単位胞は BTBT 4 分子と PF₆ 2 分子から成る。BTBT 分子は *c* 軸方向に 90°ずつ回転しながらカラムを形成している。スタック内で分子は交互に反対方向を向きながら、トランスファーは 1 種類となり、拡張ヒュッケル法と強束縛近似によるエネルギーバンド計算を行った結果⁽⁴⁾バンド幅 0.35 eV 程度の 1 次元バンドを形成していた。4 端子測定の結果、室温において *c* 軸方向に 1450 S/cm という非常に高い電気伝導度を示した。これはドリフト移動度 5.5 cm²/Vs に相当する。室温以下で金属的にふるまい、半導体相に転移するが(図 2)、転移後も 10 S/cm 程度の伝導度があり、活性化エネルギーは 5 meV 程度と小さい。冷却と昇温で大きなヒステリシスを示すことから、この相転移は 1 次転移であると考えられる。

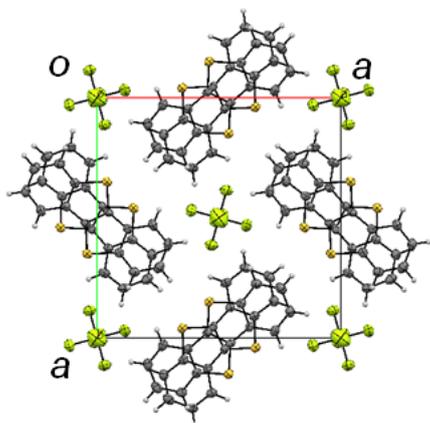


図 1. (BTBT)₂PF₆ の結晶構造

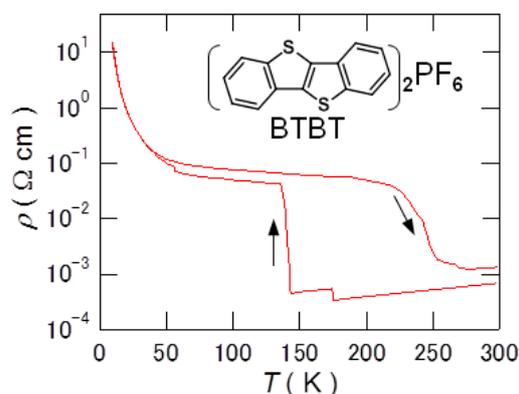


図 2. (BTBT)₂PF₆ の抵抗率

シャープな ESR シグナルが観測され、結晶のサイズにより形が変化し、大きいものは、室温において明確なダイソニアンとなった。小さな結晶の ESR シグナルはほぼ左右対称になるため、これをローレンツ曲線でフィッティングして求めた線幅とスピン磁化率を図 3 に示す。線幅は 200 K 以下からなだらかに増加するが、図 2 の転移温度の前後でも傾きには大きな変化はなく、明確な転移の影響が見られない。スピン磁化率も相転移の影響をあまり受けず、低温でも常磁性が観測されるので、この相転移はパイエルス

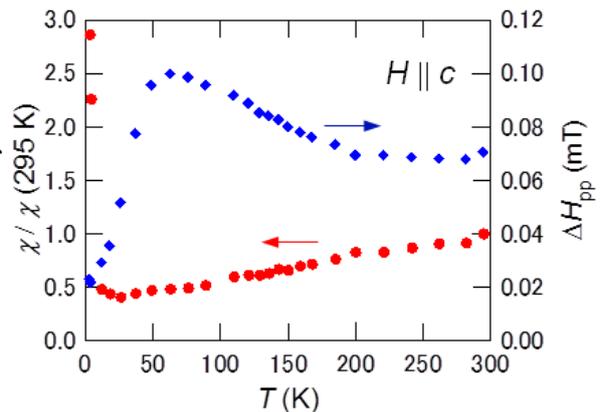


図 3. ESR 線幅とスピン磁化率

転移ではないと考えられる。50 K 以下からは急激に線幅は減少し、40 K 以下から磁化率は増加した。図 4 は室温における g 値と線幅の角度依存性である。Li(TCNQ)と DPPH で補正した結果、 $g_c = 2.0020$, $g_a = 2.0029$ となり磁場が c 軸と並行なときに、 g 値は最小となった。またダイソニアンの A/B は $H \parallel c$ で約 2.55、 $H \perp c$ のとき最大で約 3 となった⁽⁵⁾。ダイソニアンは金属の伝導電子に特有の ESR 信号であり、TTF 系でいくつか報告例があるものの^{(6),(7)}、有機伝導体で室温においてダイソニアンを観測した例は少なくこのことからこの錯体が高い伝導性を持つことがわかる。図 5 は $H \parallel c$ におけるダイソニアンの A/B の温度変化である。 A/B は低温になるにつれてなだらかに減少していくが、150 K 付近で急激に低下した。これは図 2 の抵抗率の転移温度とほぼ一致し、相転移によるものと考えられる。冷却と昇温過程においてヒステリシスはほとんどなかった。転移後も $A/B > 1.5$ であり、吸収線形はローレンツ型にはならなかった。30 K 以下で常磁性不純物による磁性がみられ、 $A/B \cong 1$ に収束した。

今回使用した BTBT は伝導体のドナーとして新規骨格であり、TTF などに比べるとイオウの数も少なく、ドナー性は非常に弱いが($I_p = 5.5$ eV)⁽³⁾、高い伝導性をもつ錯体をつくる点も興味深い。

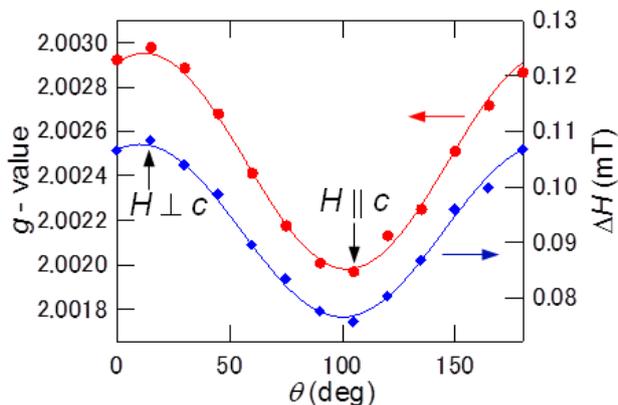


図 4. 室温における g 値 (赤) と線幅 (青) の角度依存性

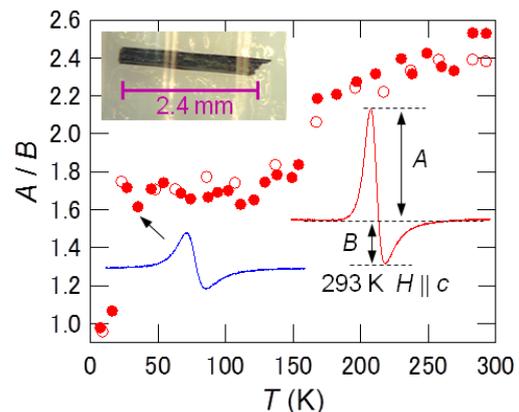


図 5. A/B の温度変化 ($H \parallel c$) (赤丸：冷却、白丸：昇温過程)

【文献】(1) J. Inoue *et al. Jpn. J. Appl. Phys.*, **2010**, *49*, 071605. (2) 角屋 他：第 59 回応用物理学関係連合講演会講演 17a-F9-1 (2012). (3) H. Ebata *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 15732. (4) T. Mori *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 627. (5) G. Feher *et al. Phys. Rev.*, **1955**, *98*, 337. (6) T. Sugano *et al. Phys. Rev. B*, **1986**, *34*, 117. (7) M. Fourmigué *et al. Dalton Trans.*, **2008**, 4652.

π スタック系を用いた新規な分子ダイオードの提案(九大先導研¹, I²CNER²) 辻雄太¹, Aleksandar Staykov², 吉澤一成^{1,2}A Proposal of a Novel Molecular Diode Using a π -Stacked System(IMCE Kyushu Univ.¹, I²CNER²) Yuta Tsuji¹, Aleksandar Staykov², Kazunari Yoshizawa^{1,2}

【序】 π スタック系の電気伝導物性は DNA や有機伝導体などの系において幅広く調べられている。最近では単一分子レベルでの π スタック系の電気伝導計測が可能となっている[1,2]。単一分子レベルでの電気伝導物性を明らかにすることは、単一分子デバイスの実現のために非常に重要である。これまでに有機エレクトロニクス分野において、電荷移動錯体や多環芳香族炭化水素などの π スタック系の電気伝導物性が数多く調べられている。特に、電荷移動錯体における電気伝導物性に関しては、分子性金属や有機超伝導体などの興味深い物性が報告されている。本研究では、Aviram と Ratner により提案された分子ダイオード[3]の概念をもとに π スタック系を用いた新規な分子ダイオードを設計し、その電気伝導物性を第一原理計算により解析した。

【計算方法】図 1(a)に本研究で提案した分子ダイオードであるシクロファン型キノヒドロン分子の構造を示す。Aviram と Ratner により提案された分子ダイオードではドナーとアクセプターがそれぞれ σ 結合によって連結された構造を持っていたが、本研究で提案

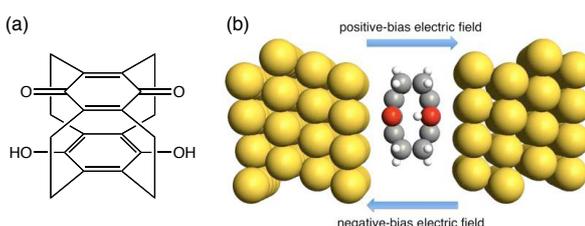


図 1. (a) シクロファン型キノヒドロン分子の構造および (b) 電極に挟まれた分子の構造.

する分子ダイオードはドナーであるヒドロキノンとアクセプターであるベンゾキノンがシクロファン構造を有し、 σ 結合および π スタック相互作用により結合した構造を持っている。この分子は Staab ら[4]によって既に合成されているが、その電気伝導物性については未だ調べられていない。図 1(b)にシクロファン型キノヒドロン分子が金電極間に挟まれた構造を示す。このような構造における電気伝導特性の計算では、非平衡グリーン関数法(NEGF 法)および密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理的アプローチ(NEGF-DFT 法)が一般的である。本研究では、NEGF-DFT 法によって半無限の 2 つの電極間に挟まれたナノスケール構造体の第一原理電気伝導計算が可能な ATK プログラムを用いて計算を行った。交換相関汎関数として GGA-PBE を採用し、基底関数には Double- ζ Polarized (DZP)を用いた。

【結果と考察】図 2 にキノヒドロン分子の π スタック方向の電流-電圧特性を示す。キノヒドロン分子の π スタック方向の伝導において整流特性が得られた[5]。Aviram と Ratner による分子ダイオードでは分子面内での電子移動における整流作用が提案されていたが、本研究により分子面に垂直な π スタック方向にも整流特性が発現するということが明らかとなった。整流比は 0.8 V において 2.4 であり、分子面内での電子移動を利用した分子ダイオードと同程度で

あった。図2において、正のバイアスは左側がドレイン電極で右側がソース電極である場合に相当する。従って、ドナーからアクセプターの方には電子移動が起こりやすいがその逆方向には起こりにくい。Aviram と Ratner による分子ダイオードでは電子移動の方向はアクセプターからドナーの方向に起こりやすいとされていた。それは Aviram と Ratner がホッピング機構による電子移動を仮定していたためであり、実際の単分子接合ではバリスティック伝導が支配的である。

図3には印加バイアスに対する、各 MPSH 固有値(有効ポテンシャル下にある分子のエネルギー準位)の変化を示す。破線は電極のバイス窓を表しており、電子輸送が起きるためには分子のエネルギー準位がこの中に含まれる必要がある。正バイアスでは LUMO 準位が含まれるが、負バイアスでは含まれていない。従って、図2に示した整流特性は主に LUMO 準位の正負のバイアスに対する応答の違いによると考えられる。

π スタック系の整流特性を単一分子レベルで示したのは本研究が初めてであり、今後の高機能な単一分子デバイスの設計において大変有用な知見を与える。当日は、更に系を多層シクロファンに拡張した場合の結果についても報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Schneebeli, S. T.; Kamenetska, M.; Cheng, Z.; Skouta, R.; Friesner, R. A.; Venkataraman, L.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2136.
- [2] Kiguchi, M.; Takahashi, T.; Takahashi, Y.; Yamauchi, Y.; Murase, T.; Fujita, M.; Tada, T.; Watanabe, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5708.
- [3] Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- [4] Staab, H. A.; Schwendemann, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 374.
- [5] Tsuji, Y.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2575.

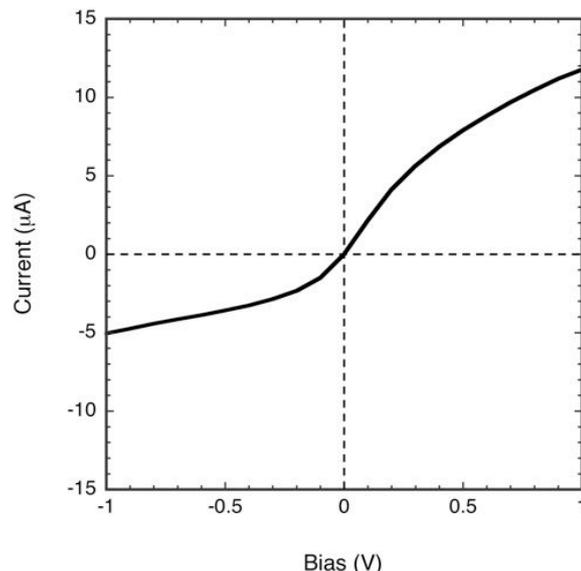


図2. キンヒドロン分子の π スタック方向の電流-電圧特性.

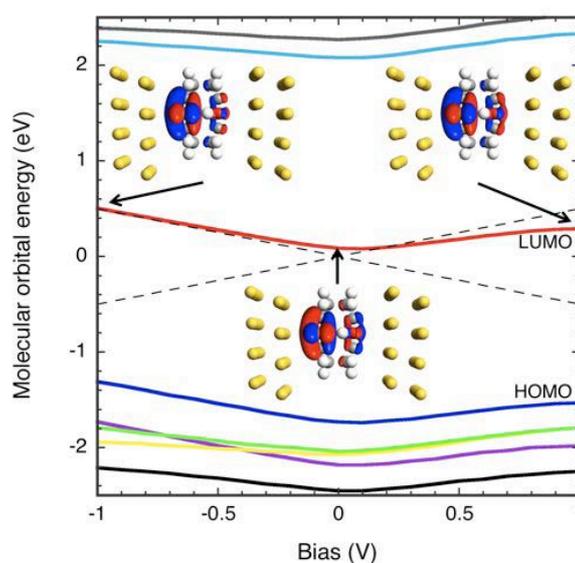


図3. 印加バイアスに対する、各 MPSH 固有値の変化および、0.0, 1.0, および-1.0 V における LUMO の分布.

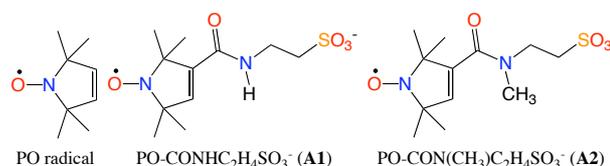
1C17 純有機磁性金属 κ - β'' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)の単結晶 ESR 測定による二次元スピン拡散の観測

(兵庫県立大院・物質理) 坪広樹, 坪(佐藤)あかね, 山田順一, 中辻慎一¹

Observation of a two-dimensional spin diffusion in ESR study of the single crystal of a purely-organic magnetic metal, κ - β'' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)

(University of Hyogo) Hiroki Akutsu, Akane-Akutsu Sato, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji

私達はこれまで安定有機ラジカルとスルホ基(-SO₃⁻)を合わせ持つ有機磁性アニオンを作成し、これを有機ドナーと組み合わせることにより純有機磁性導体を開発してきた。



2009年の分子科学総合討論会で、私達は表題塩**1**が少なくとも1.7 Kまで金属的挙動を示すことを報告した[1]。この塩では2つの結晶学的に独立なドナー層(κ -と β'' -)が存在し(図1)、両者のバンドフィリングが異なっていた(0.79と0.71)。さらに、昨年の分子科学総合討論会で(TTF)₃(A2)₂を報告した[2]。このTTF塩**2**も2つの結晶学的に独立なドナー層(D_AとD_B)を有し、両者のTTFの価数が異なっていた(+0.75と+0.5)。両塩共に結晶学的に独立なアニオン層は1つであるが、その中でアニオンはすべて同じ方向を向いていた。つまり負電荷を有する-SO₃⁻基を矢印の先、ラジカルの>N-Oを矢印の尾に例えると、↑↑↑↑↑↑のように分極していた。続いて、分極アニオン層を→に例えると、**1**と**2**の塩の結晶構造は模式的に、← κ → β'' ← κ →および、←D_B→D_A←D_B→と書ける。-SO₃⁻基の負電荷に囲まれているドナー層(β'' およびD_A層)の方が正に大きな価数を有していた。今回、分極アニオン層がドナー層に与える静電場の大きさを推測することが出来た[3]。その結果、**1**では3.2 V、**2**では7.7 Vもの静電場を与えていた。この静電場により、負側に接するドナー層はより正に大きく酸化され、アニオン層の左右でドナー層の価数が異なると考えられる。つまり、同じ結晶内の両ドナー層のフェルミレベルは異なっていることになる。

さて、**1**の塩では、 κ -層のBEDT-TTFとPOラジカルのスピン中心>N-Oとの間にS⋯O=3.638(10) Åの比較的短い接触が観測されていて、 κ -層を介したラジカルスピン間の磁氣的相互作用の存在が期待された。SQUIDによる0.5-300 Kの範囲での磁化率測定の結果[1]、磁化率は1次元交互鎖モデルにフィットすることが出来、 $J_1 = -0.80$, $J_2 = -0.69$ Kであった。アニオン層中で、**A1**アニオンは水素結合により1次元鎖を形成していて、この鎖に沿って5.880(13)および5.935(11) ÅのO⋯O接触がある。そこで我々はこのラジカル間の直接相互作用によってこの弱い反強磁性相互作用が発現していると結論づけた。この結果は、磁氣的相互作用に κ -配列のドナー層は全く関係していないことを示していた。

今回、**1**の単結晶のESR測定を行った

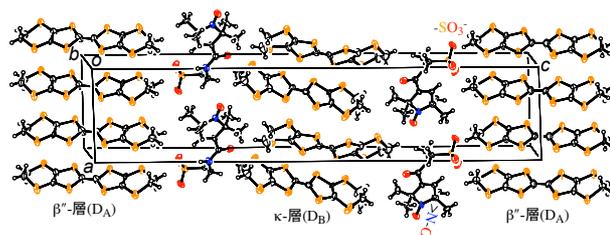


図1 塩**1**の結晶構造

ので報告する。単結晶を用い、まず、当研究科所有の JEOL JES-FE3XG ESR spectrometer により室温での測定を行った。ローテーターが無いので角度の誤差は大きい。得られた結果を図 2 に示す。 b 軸回転が \sin 関数的なのに対して、 a 軸回転では、極大値から約 55 度のマジックアングルに極小値が観測されていることから、この塩は低次元スピン拡散の特徴を示していることが解る。続いて、分子科学研究所所有の Bruker E500 ESR spectrometer により低温から室温までの測定を行った。まず、線幅の a 軸回転の角度依存を図 3 に示す。 g 値は 90 度周期で \sin 関数的な振る舞いをしているのに対して、線幅(図 3)はやはり極大値から約 55 度のマジックアングルに極小値が観測されていた。また、この傾向は 4 K でも変わらなかった。これより、低次元スピン拡散の特徴を有していることが確定した。また、図 2 および図 3 のデータを 2 次元スピン拡散の理論式[4]にフィッティングした。

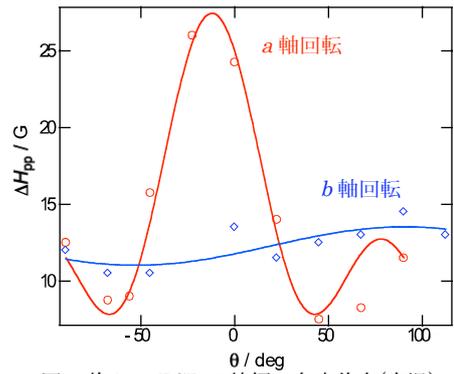


図 2 塩 1 の ESR の線幅の角度依存(室温)

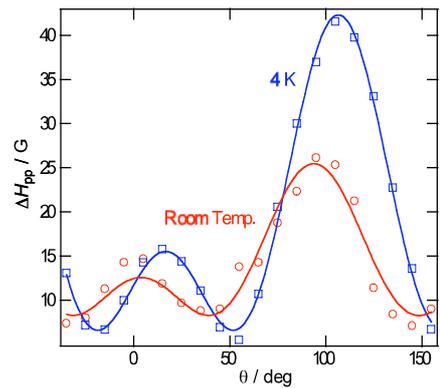


図 3 線幅の角度依存(RT と 4K)

図中の実線はその結果である。実測値とよく合っていて、この系が 1 次元ではなくて 2 次元スピン拡散の特徴を持つことが解った。この結果は、PO ラジカルのスピンの κ -ドナー層を介して 2 次元的に相互作用していることを示唆する。続いて、この ESR シグナルの温度変化(4-300 K)を測定した。その積分強度の温度変化を 1D 交互鎖モデルでフィッティングしたところ、 $J_1 = -1.09$, $J_2 = -0.77$ K であった。この値は、静磁化率測定から得られた値($J_1 = -0.80$, $J_2 = -0.69$ K)とほぼ一致しており、よって、この ESR シグナルは PO ラジカルのスピンの由来していると考えられる。

さて、室温では 1 本だったピーク(Peak 1)は低温では 2 本になる。残りの 1 本(Peak 2)は線幅がずっと狭く($\Delta H_{pp} \approx 1$ G at 4 K)、またピーク強度も弱い。線幅の値より、 κ -層からではなくて、 β' -層のドナーに由来していると推測できる。 g 値(2.008-2.016)も妥当であった。このシグナルの強度は 10 K ぐらいより、温度上昇に伴い比較的急激に減少し、90 K で 1/10 になり、その後、線幅の広がりにより、120 K で見えなくなる。この結果は、 σ/T の挙動と類似している(図 4)。詳細は当日報告する。ESR 測定でお世話になった分子科学研究所の藤原基靖先生に感謝いたします。

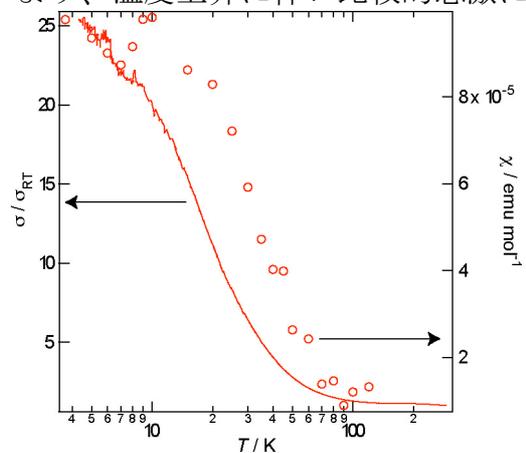


図 4 伝導度(左)と Peak 2 の積分強度(右)の温度依存。磁化の絶対値は Peak 1 の値から推測。

[1] H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Hosokoshi, S.S. Turner, *Chem. Mater.* 33 (2011) 762.

[2] H. Akutsu, A. Kawamura, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *CrystEngComm* 13 (2011) 5281.

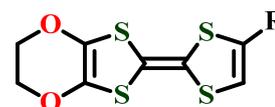
[3] M. Suda, N. Kameyama, A. Ikegami, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 865.

[4] R.E. Dietz, F.R. Merriitt, R. Dingle, D. Hone, B.G. Silbernagel, P.M. Richards, *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971) 1186.

EDO-TTF、およびその一置換体を用いた C(CN)₃ 塩の構造と物性(京大低物セ¹、分子研²、豊田理研³)石川 学¹、中野 義明¹、賣市 幹大²、薬師 久彌²、矢持 秀起¹Structural and Physical Properties of the C(CN)₃ salt of EDO-TTF, and its mono-substituted derivatives(¹LTM Center, Kyoto Univ., ²IMS, ³Toyota Phys. And Chem. Res. Inst.)Manabu Ishikawa¹, Yoshiaki Nakano¹, Mikio Uruichi², Kyuya Yakushi³, Hideki Yamochi¹

【序】

固体中における分子間相互作用や分子配列構造の制御は、機能性有機導電体の開発において非常に重要なテーマである。本研究では、陰イオンの形状、サイズに応じて積層構造を大きく変化させる EDO-TTF 骨格に着目し、比較的小さな置換基を1つ導入した誘導体の結晶構造を調べることで置換基効果による構造制御の可能性を検討している。今回、配位能を持つ3回対称性の陰イオン C(CN)₃ との錯体(表1)を作製し、各結晶における分子配列の比較を行った。その結果、置換基効果を利用した分子配列制御についての新たな知見が得られたので報告する。



EDO-TTF: R = H
 MeEDO-TTF: R = CH₃
 CLEDO-TTF: R = Cl

表1: EDO-TTF およびその誘導体の C(CN)₃ 塩の構造[1]と物性

	組成式	結晶学的に独立な分子数(D:A)	ドナー配列(積層様式 ^{*1})	室温比抵抗 (Ωcm) ^{*2}	E _a ^{*2} (meV)
1	(EDO-TTF) ₆ K[C(CN) ₃] ₃	6:1:3 (D:K:A)	κ (HH ダイマー×2, HT ダイマー×1)	6.5×10 ¹	~96
2	(MeEDO-TTF) ₂ C(CN) ₃	1:1/2	κ (HT ダイマー)	1.4×10 ⁰	41 - 71
3a	(CLEDO-TTF) ₃ C(CN) ₃	3:1	α'' (HH カラム)	7.5×10 ² ^{*3}	~215 ^{*3}
3b	(CLEDO-TTF) ₃ C(CN) ₃	3:1/2×2	α'' (HH カラム)		
3c	(CLEDO-TTF) ₃ C(CN) ₃	1:1/3	α'' (HH カラム)	1.8×10 ⁻²	<10

*1 Head-to-Head: HH、Head-to-Tail: HT *2 E_a: 活性化エネルギー *3: 双晶の測定結果

【結果と考察】

新規化合物である EDO-TTF の C(CN)₃ 錯体(1)は、X 線構造解析の結果 κ-(EDO-TTF)₆K[C(CN)₃]₃ と推定された(図1(a))。空間群は P2₁/n で、典型的な κ 型配列とは異なり6つの独立分子による2つの HH 型ダイマーと1つの HT 型ダイマーの混在により、分極したドナー層が形成されていた。C(CN)₃ はシングルシート構造 (x=0) と、電解質の陽イオンであった K イオンを含むダブルシート構造 (x=1/2) を形成しており、6つ独立ドナーのうち4分子では2つのビニル水素が共に C(CN)₃ との短距離接触を持つが、その他の2分子ではドナー間の近接によりこの接触は見られなかった。

次に、同じく新規化合物である MeEDO-TTF の C(CN)₃ 錯体(2)は、X 線構造解析から κ-(MeEDO-TTF)₂C(CN)₃ と推定された(図1(b))。空間群は C2/c で、MeEDO-TTF では初めて

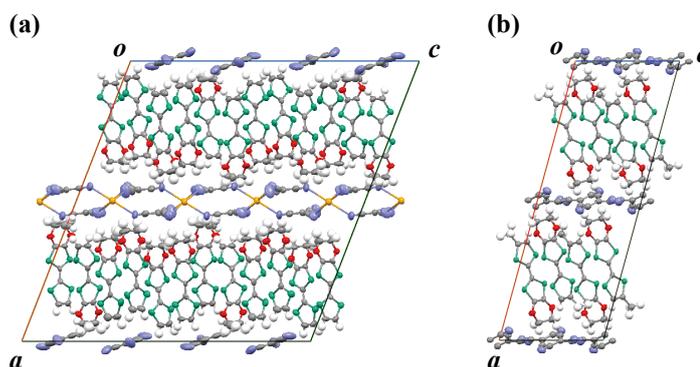


図1 化合物1(a)および2(b)の結晶構造。

得られた κ 型錯体であった。ドナーは 1 分子が独立であり、これによる HT 型のダイマー内でメチル基の配向はオーダーしていた。一方 $\text{C}(\text{CN})_3$ にはディスオーダーが見られ、ねじれた 1 次元鎖の 2 つの配向が、ビニル水素およびメチル水素と同時に接触を持つ N 原子の位置を共有して重なった構造として解析した (図 2)。

また、昨年度に報告した CLEDO-TTF 錯体 α'' - $(\text{CLEDO-TTF})_3\text{C}(\text{CN})_3$ [2] について、約 4 桁高抵抗な試料 (室温比抵抗 $7.5 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 、活性化エネルギー $\sim 215 \text{ meV}$) を新たに見出した。この試料について X 線回折実験を行った所、この試料は双晶であったため反射点を 2 つのグループに分離し、それぞれ構造解析を行った (表 1 中の試料 **3a** および **3b**)。これらの空間群は共に $P2_1/c$ で、 α'' 型のドナー配列は以前報告した低抵抗試料 **3c** (図 3) と共通していたが、格子体積はそれぞれドナー積層方向に 3 倍の大きさで、結晶学的に独立なドナーは 3 分子であった。ここで、双晶に含まれる 2 つの結晶では陰イオン部位の電子ピーク配列が異っており、**3a** では陰イオンが完全にオーダーした構造、**3b** では 2 つの最密充填配列がディスオーダーした構造が見出された (図 4)。注目すべきことに、図 4(b) は図 2 の陰イオン鎖のねじれが解消した構造に酷似しており、その共通点からビニル水素と $\text{C}(\text{CN})_3$ の相互作用は構造の安定化に寄与する程度の強さを持ち、陰イオンの対称性は配向の自由度に関連することが示唆された。また、図 3(b) の様に、CLEDO-TTF が分子長軸方向で向かいあって近接した独特の部分配列は、HH 型のドナーカラム構造を持つその他の部分酸化結晶や、1:1 塩である $(\text{CLEDO-TTF})\text{PF}_6$ [3] においても共通して見られている。この様な配列が見られたのは、CLEDO-TTF が分子平面の末端に大きな切り欠けを持つという形状的特性を持つためだと考えられる。さらに今回の $\text{C}(\text{CN})_3$ 錯体以外の結晶構造を含めたより広範囲なドナー配列の比較の結果、CLEDO-TTF はその他 2 つのドナーとは異なり分子長軸の揃った HH 型カラム構造を形成する特徴を持つことが明らかとなった。従って、TTF 骨格に Cl 原子を 1 つ導入することは、結晶中での分子配列制御に有効な手段の 1 つであると言える。

【参考文献】

[1] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2509 (1998)
 [2] 石川 学 ら、第 5 回分子科学討論会 2011 札幌、2C11
 [3] M. Ishikawa *et al.*, *Phys. Status Solidi C*, **9**(5), 1143–1145 (2012)



図 2 化合物 **2** 中の陰イオン配列。 $\text{C}(\text{CN})_3$ の異なる配向のシアノ C 原子を黒と緑で色分けし、中央 C 原子は共に赤で示した。

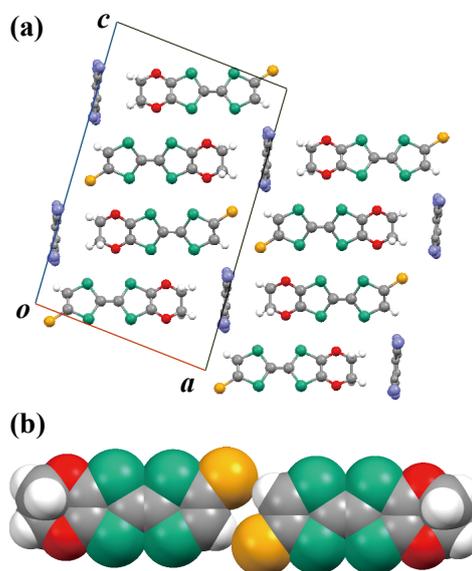


図 3 化合物 **3c** の結晶構造の b 軸投影図 (a)。化合物 **3c** 中で見られるドナー分子が長軸方向 (a 軸方向) で互いに裏表の配向で近接した部分構造の space-filling 図 (b)。

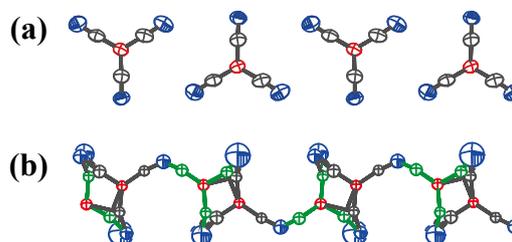


図 4 $(\text{CLEDO-TTF})_3\text{C}(\text{CN})_3$ の高抵抗試料中の陰イオン配列。**3a** 中 (a) および **3b** 中 (b)。 $\text{C}(\text{CN})_3$ の中央 C 原子は赤で、(b) の異なる配向のシアノ C 原子はそれぞれ黒と緑で示した。

混晶[(EDO-TTF)_{1-x}(CLEDO-TTF)_x]₂PF₆の相転移挙動

(京大院理¹・京大低物セ²) 原口 知之¹, 石川 学², 矢持 秀起²

Phase Transition Behavior of Organic Alloy, [(EDO-TTF)_{1-x}(CLEDO-TTF)_x]₂PF₆

(Kyoto Univ¹, LTM, Kyoto Univ².) HARAGUCHI Tomoyuki¹, ISHIKAWA Manabu², YAMOCHI Hideki²

【序論】 有機πドナー分子 EDO-TTF (図1) を用いた陽イオンラジカル塩(EDO-TTF)₂PF₆ は 279 K でパイエルス転移、陰イオンの秩序—無秩序転移、電荷秩序化(CO)転移の3種の機構が協同して働く特異な金属—絶縁体(M-I)

転移を起こす[1] (図2)。高温相でドナー分子は+0.5価であるが、低温絶縁相ではCO転移により0価の湾曲したドナー分子と+1価の平面なドナー分子が0+1+10の配列を形成している。この錯体のドナーの一部を MeEDO-TTF で置換した混晶 [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆ では、 $x \approx 0.5$ まで(EDO-TTF)₂PF₆ と同形構造が保たれ、 x が増加するに従い転移温度が低下する。さらに、 x が約0.06以上では協同的に発現していた相転移機構が分離しCOの様相が見られない中間相が発現することが報告されている[2]。一方でCLEDO-TTFは、塩素の強い電子吸引力によりそのドナー性がEDO-TTFよりも有意に弱くなっている[3]。そのため、CLEDO-TTFを用いた混晶ではその相転移機構、特にCO転移の発現に影響することが期待される。我々はこれまでに標題の混晶の作製について報告した[4]。今回は、(EDO-TTF)₂PF₆ と同形構造を持つ標題の混晶の相転移挙動について報告する。

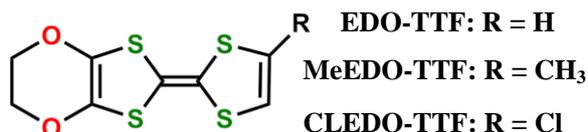


図1 本発表で扱う有機πドナー分子

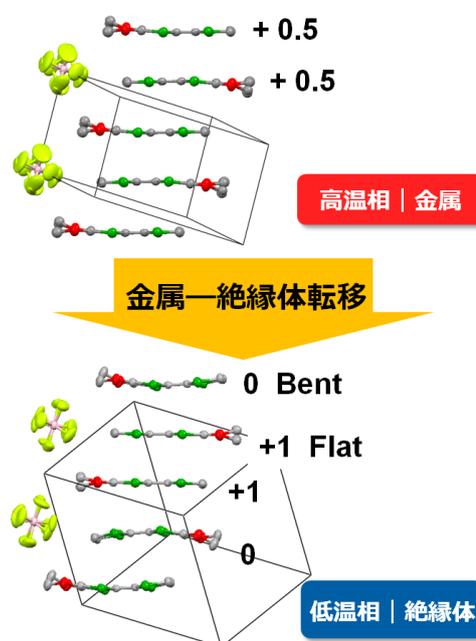


図2 (EDO-TTF)₂PF₆の相転移

【実験】 EDO-TTF と CLEDO-TTF の混合物を[(C₄H₉)₄N]PF₆の存在下、エタノール中で定電流電解することで標題の混晶を得た。組成比 x は質量分析から決定した。相転移挙動を検討するために比抵抗と結晶構造の温度変化について検討した。

【結果と考察】 300 K での単結晶 X 線構造解析の結果、標題の混晶は組成比 x が 0.46 以下では(EDO-TTF)₂PF₆ と同形の構造をとることが分かった。図3に $x = 0$ から $x = 0.46$ までの各組成における比抵抗の温度変化を示す。 $x = 0.05$ 以下では x の増大にともなって M-I 転移温度が

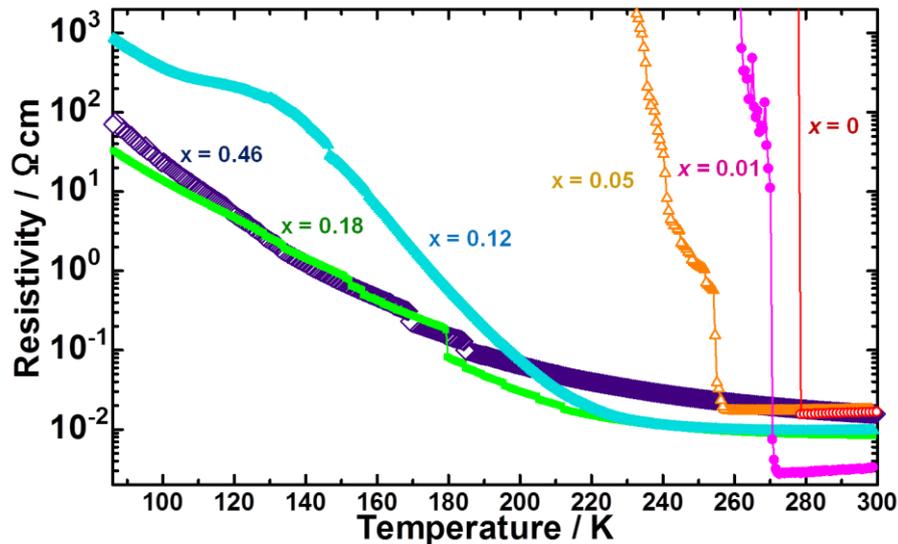


図3 各組成 x における $[(\text{EDO-TTF})_{1-x}(\text{CLEDO-TTF})_x]_2\text{PF}_6$ の比抵抗の温度変化

低下した。それに対して $x = 0.12$ 以上においては明瞭な M-I 転移が消失し、なだらかな絶縁体化がみられた。 $x = 0.12$ においては図4に示すように、150 K では格子の2倍化は観測されたが分子内の結合長の比較から CO が起きていない中間相であると判断され、さらに低温側 (90 K) では半数のドナー分子が湾曲し $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ と同様に CO が起きている低温相であると推測された。また、 $x = 0.46$ では 100 K においても格子の2倍化は観測されなかった。今回、CLEDO-TTF を導入した標題の混晶において x を制御することにより $[(\text{EDO-TTF})_{1-x}(\text{MeEDO-TTF})_x]_2\text{PF}_6$ と同様な中間相を発現させることが明らかとなった。当日は結晶構造詳細を中心に議論する予定である。

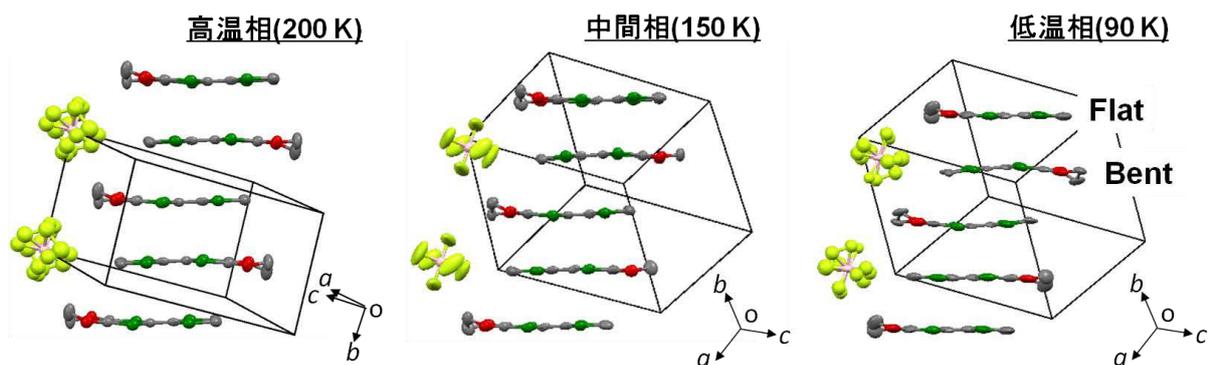


図4 $[(\text{EDO-TTF})_{1-x}(\text{CLEDO-TTF})_x]_2\text{PF}_6$ ($x = 0.12$) における各温度での結晶構造

【参考文献】

- [1] H. Yamochi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 2600.
- [2] 平松 孝章ら, 第5回分子科学討論会(2011年9月、札幌), 4P040.
- [3] M. Ishikawa *et al.*, *Phys. Status Solidi C*, 9 (2012) 1143.
- [4] 原口 知之ら, 第92回日本化学会春季年会(2012年3月、神奈川), 4A5-34.