

縮小 π 系ドナーDODHT のハロゲン化物塩の構造と物性

(茨城大・理¹, 筑波大院・数物²) ○西川 浩之¹, 新崎洋一¹, 三ツ元清隆²,
大塩寛樹²

Structures and physical properties of halide salts of reduced π -donor DODHT
(Ibaraki Univ., Univ. of Tsukuba) ○Hiroyuki Nishikawa, Yoichi Shinzaki,
Kiyotaka Mistumoto, Hiroki Oshio

【序】縮小 π 電子系ドナーである DODHT [(1,4-dioxane-2,3-diylidithio)dihydrotetrathiafulvalene, 図 1(a)] は, TTF (tetrathiafulvalene) に比べ π 電子系が縮小しているとともに, 非平面構造により分子間相互作用が減少しているため, 電子相関が増大し, 圧力下で超伝導を示すラジカル塩を与える。中でもついでアニオンが八面体型の β'' -(DODHT)₂X (X = PF₆, AsF₆)はともに静水圧化で超伝導を示すが, 常圧では電荷秩序 (CO) 絶縁相に転移する。CO 状態も PF₆ 塩と AsF₆ 塩では異なっており, PF₆ 塩では p-q 方向 (図 1(b)) のストライプ型の CO パターンであるのに対して, AsF₆ 塩は a 方向 (図 1(b)) に電荷が秩序化したのち, 電荷 rich サイトのスピンの 2 量化し, 非磁性状態へと転移する。つまり, AsF₆ 塩では CO とスピンパイエルズ転移が段階的に起きておることが明らかとなっている。このように, DODHT 塩では, アニオンの大きさに依存して物性が変化する。そこで, アニオンサイズが八面体型アニオンより小さな臭化物イオンを対アニオンにするラジカル塩の作製を行い, その構造と常圧における伝導挙動について, 既に報告している[1]。臭化物塩は, これまでの DODHT 塩と同様, β'' -型のドナー配列をしていたが, ドナーとアニオンの組成比は, 従来の塩と異なり, 1 : 0.75 であった [β'' -(DODHT)₂Br_{1.5}]。また, 伝導挙動は 190 K まで金属的で, その後徐々に増加し, 約 100 K 以下で絶縁体化した。この電気抵抗の温度依存性は, PF₆ 塩の約 8 kbar の圧力下における挙動と類似していた。このことから, Br 塩では, アニオンサイズの減少による化学圧の効果が表れていると考えられる。今回, β'' -(DODHT)₂Br_{1.5} の磁化率の測定を行ったので報告する。また, Br 塩よりも大きなハロゲン化物として, ヨウ化物塩の作製を試みた。酸化剤としてヨウ素 I₂ を用いたところ, I₃ 塩が得られた。I₃ 塩の結晶構造を明らかにしたので報告する。

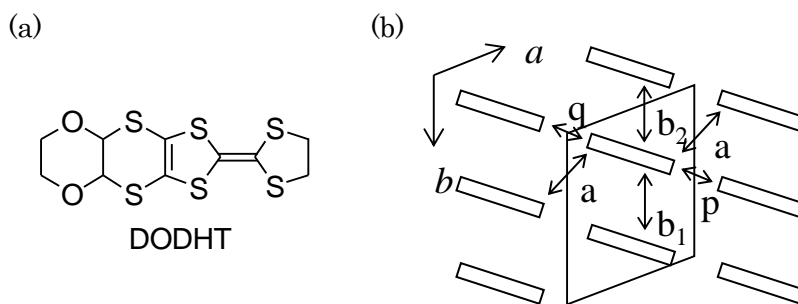


図 1. (a) DODHT の分子構造 (b) β'' -DODHT 塩の分子間相互作用

【実験】 β'' -(DODHT)₂Br_{1.5}

の磁化率の測定は, 定電流電解酸化法によって作製したサンプルを用いた。測定は SQUID を用い, 10000 Oe の磁場下, 2-300 K の温度範囲で行った。反磁性項は, DODHT は実験的に求めた

値を、臭化物イオンはパスカル則によって計算した値を用いて補正した。新規ラジカル塩である I_3 塩は、DODHT とヨウ素 (I_2) を塩化メチレン-エタノールを溶媒に用い、H 型セルで拡散法により作製した。 I_3 塩の結晶構造は、リガク単結晶 X 線構造解析装置 (RASA-7R) を用い、直説法により構造解析を行った。

【結果と考察】(1) β'' -(DODHT) $_2$ Br $_{1.5}$ の磁化率 β'' -(DODHT) $_2$ Br $_{1.5}$ の磁化率の温度依存性を図 2 に示す。 $\chi_m T$ 値 (図 2, 青) は温度の低下とともに直線的に減少し、パウリ常磁性的な挙動であった。このことは、電気抵抗の温度依存性で 190 K 付近まで金属的挙動が観測されたことと整合している。また、100 K 付近に変曲点が観測された。このことも、約 100 K 以下で絶縁体化したこととつじつまが合っている。磁化率の温度依存性は、室温から 260 K 付近までほぼ変化がなく、その後なだらかに減少し始め、160 K 付近で減少率が変化した。この温度領域は、電気抵抗の温度依存性において抵抗が増加し始める温度であり、電荷が局在し始めていることと対応している。

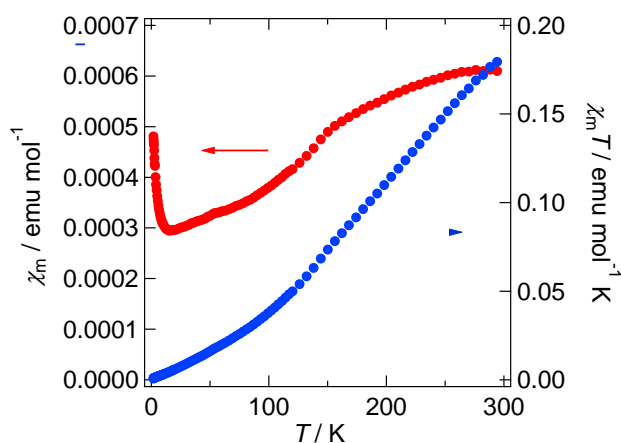


図 2. β'' -(DODHT) $_2$ Br $_{1.5}$ の磁化率の温度依存性

(2) (DODHT) I_3 の結晶構造解析 (DODHT) I_3 の晶系と空間群は triclinic, P-1 であった。 $a = 10.098(2)$, $b = 13.731(4)$, $c = 8.309(2)$, $\alpha = 101.38(2)$, $\beta = 101.51(2)$, $\gamma = 104.67(2)$, $V = 1054.1(4)$, $Z = 2$, $R = 7.5$, $wR = 24.5$ 。これまでの DODHT 塩とはドナー配列が異なっており、ドナーとアニオンの組成も 1:1 であった。DODHT 分子は 2 量体を形成しており、その 2 量体が c 軸方向に積層している (図 3(a))。2 量体内および 2 量体間に複数の van der Waals 半径の和 (3.70 Å) よりも短い S...S 接触が存在した。また、積層カラム間は分子長軸方向に分子長の半分だけずれており (図 3(b)), カラム間にも S...S 接触が存在していた。ついアニオンである I_3^- はカラム間の空隙に存在し、これまでの塩と異なり、絶縁相を形成していない。

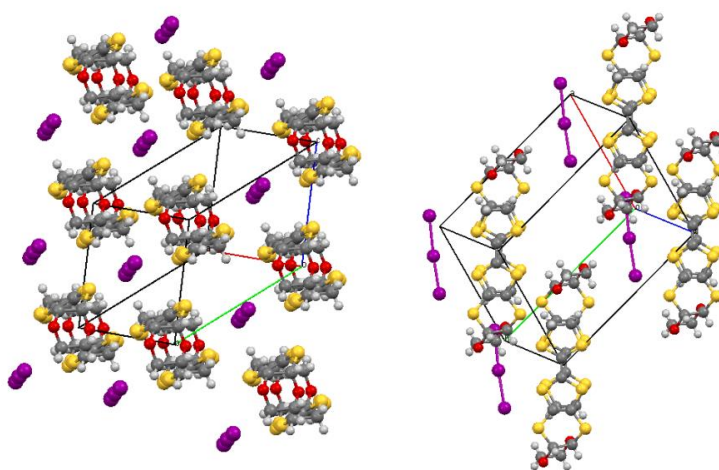


図 3. (DODHT) I_3 の結晶構造: (a) 分子長軸方向, (b) 積層方向