

2P040

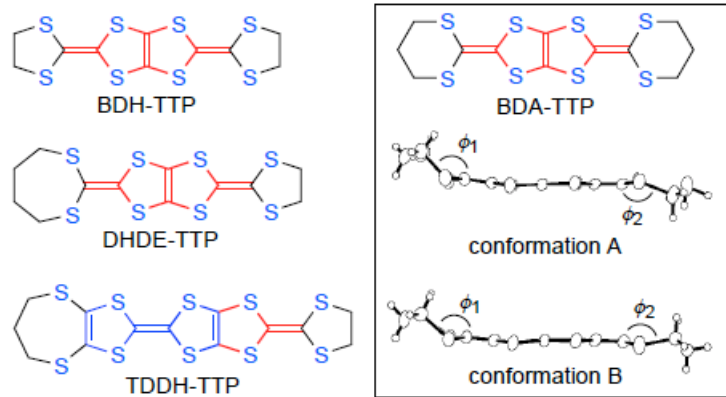
含イオウ七員環を有するドナー分子を用いた
分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理¹, 阪大院・理²) ○西内 麗花¹, 角屋 智史¹, 坪 広樹²,
山田 順一¹

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from
Donor Molecules with a Sulfur-Containing Seven-Membered Ring

(Univ. of Hyogo¹, Osaka Univ.²) ○Reika Nishiuchi¹, Tomofumi Kadoya¹, Hiroki Akutsu²,
Jun-ichi Yamada¹

【序】我々は、金属状態を発現する BDH-TTP の外側のジチオラン環(含イオウ五員環)をジチアン環(含イオウ六員環)に拡大した BDA-TTP を用いて、常圧・圧力誘起超伝導体の開発に成功している。BDA-TTP 超伝導体では、BDA-TTP のジチアン環がとるイス型配座の多様性(コンホメーション A と B)が電子相関制御に重要な役割を果たしている[1]。一方、BDH-TTP の外側のジチオラン環をジチエパン環(含イオウ七員環)に拡大した DHDE-TTP の電荷移動(CT)塩では、I₃ 塩が 260 K 付近まで金属的性質を示すが、この他に作製した CT 塩は半導体的挙動を示すことを報告している[2]。しかし、これらの CT 塩の構造解析には成功していない。今回、DHDE-TTP の CT 塩におけるジチエパン環がどのような立体配座をとっているかを明らかにするため、I₃ 塩, PF₆ 塩 ($E_a = 65$ meV), AsF₆ 塩 ($E_a = 53$ meV) の構造解析とバンド計算を行い、さらに π 電子系が拡張された TDDH-TTP の合成を成し遂げて、その CT 塩の作製と伝導度測定を行ったので発表する。



【実験と結果】DHDE-TTP の I₃ 塩におけるドナー分子は α タイプで配列しており(図 1 (a)), 二つの独立したドナー分子(A と B)が、かさ高いジチエパン環の存在にもかかわらず、head-to-head で

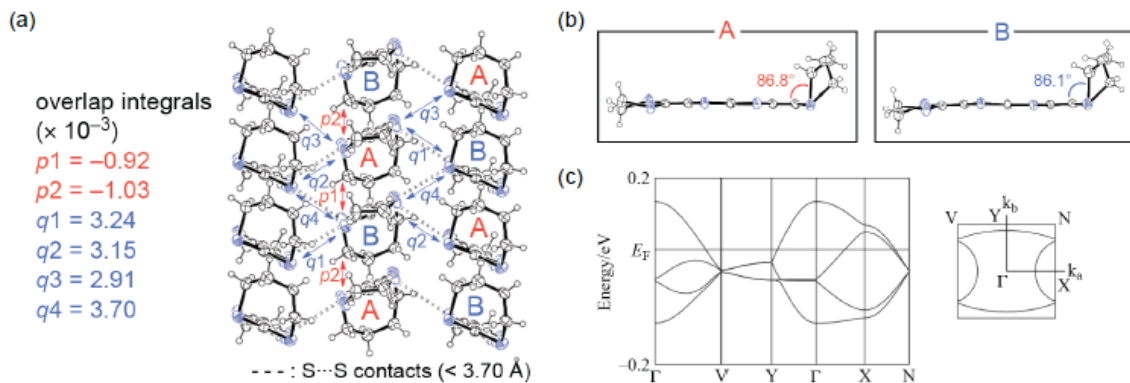


図 1. α -[DHDE-TTP]₂I₃における(a)ドナー配列, (b)ドナーの分子構造, (c)バンド構造.

交互にスタックしていた。A 分子では、ジチエパン環のイオウ原子を含めた分子平面にジチエパン環のトリメチレン基が 86.8°で結合しており、B 分子での相当する結合角は 86.1°であった。重なり積分値はスタック内よりスタック間のほうが大きく、バンド計算からは閉じたフェルミ面が導かれた。

図 2(a)に、DHDE-TTP の PF₆ 塩における β タイプのドナー配列を示す。ドナー分子のトリメチレン基は分子平面の両側から結合しており、その構造は、I₃ 塩における A 分子と B 分子の構造と比較すると平面性を帯びているが、スタック様式は head-to-tail であった。スタック内の重なり積分値に基づくドナー分子の二量化は $p1/p2 = 2.14$ であり、バンド計算からはスタック方向に開いたフェルミ面が計算された。

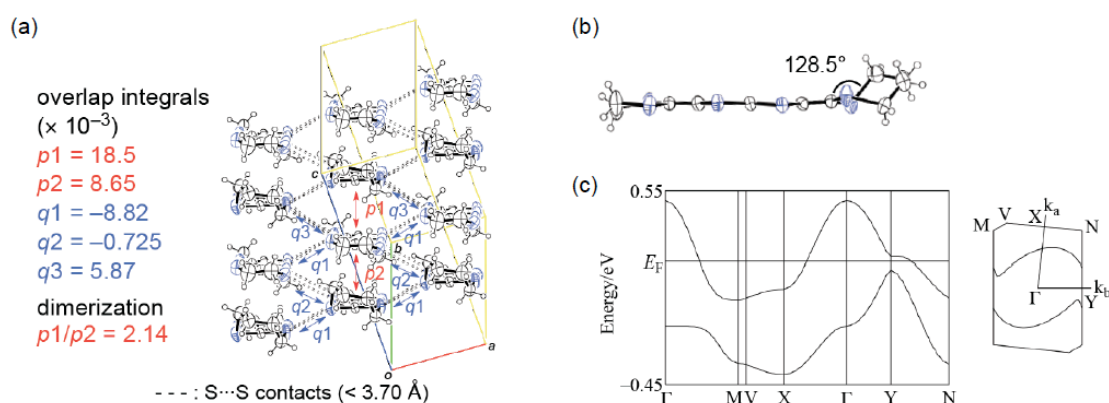


図 2. β-[DHDE-TTP]₂PF₆における(a)ドナー配列, (b)ドナーの分子構造, (c)バンド構造.

DHDE-TTP の AsF₆ 塩におけるドナー分子は λ タイプで配列しており (図 3(a)), 二つの独立したドナー分子 (A と B) が head-to-tail (…BAABBA…方式) でスタックしていた。A 分子と B 分子におけるトリメチレン基の片側は分子平面とほぼ平行に結合していたが、A 分子と B 分子ではもう一方の結合角が異なっていた。スタック内の重なり積分では、 $p1$ の値が $p2$ 値と $p3$ 値のおよそ二倍であった。バンド計算からはスタック方向に開いたフェルミ面が計算された (図 3(c)に示したフェルミ面における赤の破線で囲った箇所は開いている)。

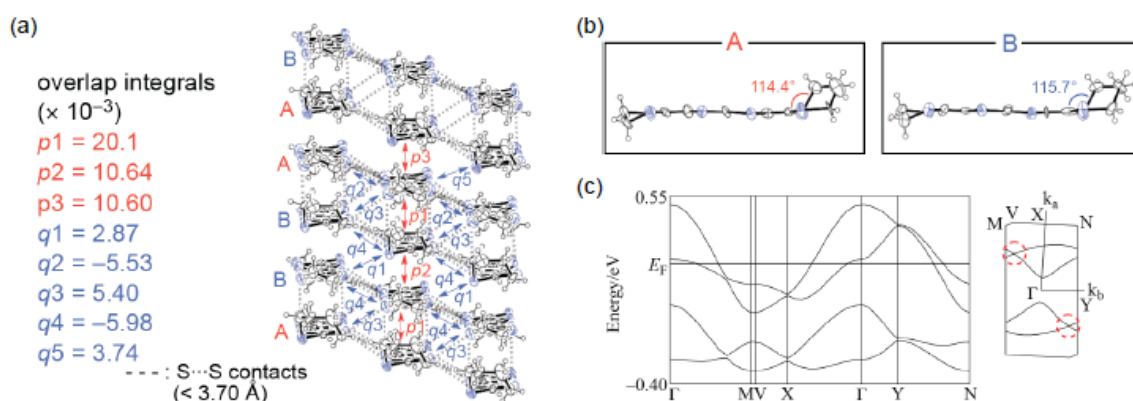


図 3. λ-[DHDE-TTP]₂AsF₆における(a)ドナー配列, (b)ドナーの分子構造, (c)バンド構造.

TDDH-TTP の合成とその CT 塩の作製・伝導性は、当日報告する。

【参考文献】 [1] J. Yamada, H. Akutsu, *Crystals*, **2**, 812 (2012). [2] J. Yamada *et al.*, *Synth. Met.*, **135-136**, 539 (2003).