

2P042

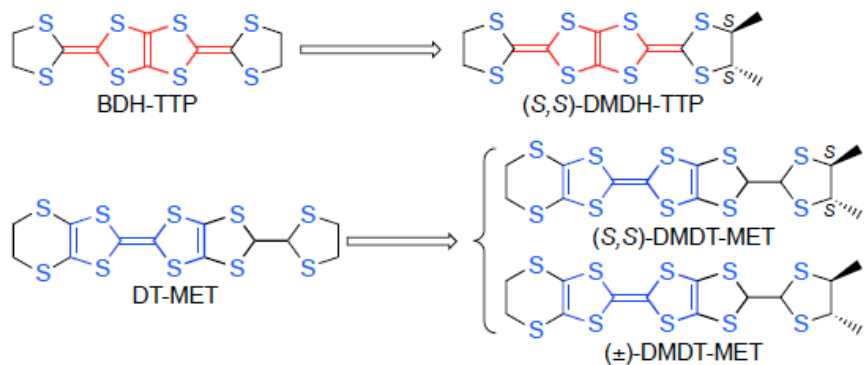
DT-MET とそのジメチル誘導体を用いた  
分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理<sup>1</sup>, 阪大院・理<sup>2</sup>) ○松村 亮佑<sup>1</sup>, 角屋 智史<sup>1</sup>, 坪 広樹<sup>2</sup>,  
山田 順一<sup>1</sup>

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from  
DT-MET and its Dimethyl-Substituted derivatives

(Univ. of Hyogo<sup>1</sup>, Osaka Univ.<sup>2</sup>) ○Ryosuke Matsumura<sup>1</sup>, Tomofumi Kadoya<sup>1</sup>, Hiroki Akutsu<sup>2</sup>,  
Jun-ichi Yamada<sup>1</sup>

【序】我々は、金属状態を発現するドナー分子に二つのメチル基をトランスで導入することにより、分子性導体の電子相関を制御する研究を行っている。例えば、均一なドナースタック構造を有する(BDH-TTP)<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>は2.0 Kまで金属状態を示すのに対し[1], α-[(S,S)-DMDH-TTP]<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub>は常圧では50 K付近で金属-絶縁体(MI)転移を示し、0.5 GPaの*c*軸圧をかけると完全に温度依存性のない電気抵抗を示す。また、DT-METのPF<sub>6</sub>塩とAsF<sub>6</sub>塩は金属的であるが、それぞれ55 K付近と60 K付近で電気抵抗の上昇を示す[2]。一方、(S,S)-DMDT-METのPF<sub>6</sub>塩とAsF<sub>6</sub>塩はそれぞれ9 K付近と22 K付近で電気抵抗の上昇を伴った金属的挙動を示す[3]。しかし、これらの電荷移動(CT)塩の構造解析には成功していない。今回、(S,S)-DMDT-METとDT-METのSbF<sub>6</sub>塩を新たに作製すると共に、(S,S)-DMDT-METとDT-METのPF<sub>6</sub>塩、AsF<sub>6</sub>塩、SbF<sub>6</sub>塩のX線構造解析を検討した。さらに、ラセミ体の(±)-DMDT-METを用いてPF<sub>6</sub>塩、AsF<sub>6</sub>塩、SbF<sub>6</sub>塩の良質な単結晶作製を試みた。なお、(±)-DMDT-METのPF<sub>6</sub>塩(単結晶)とAsF<sub>6</sub>塩(ペレット状態)については、それぞれ15 K付近と25 K付近で電気抵抗の上昇を伴った金属的挙動を示すことを報告している[4]。



【実験と結果】図1(a)~(c)に、(S,S)-DMDT-METのSbF<sub>6</sub>塩の伝導挙動をPF<sub>6</sub>塩とAsF<sub>6</sub>塩の伝導挙動と共に示す。SbF<sub>6</sub>塩の電気抵抗は、温度の低下に伴って、室温からおよそ260 Kまで

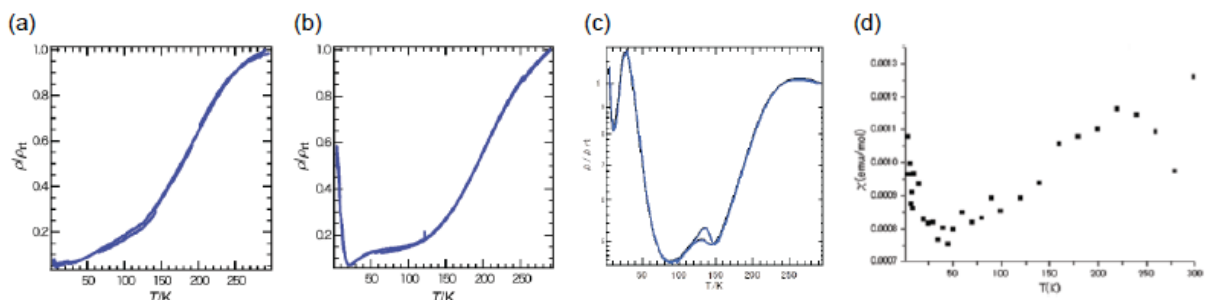


図1. (S,S)-DMDT-METの(a) PF<sub>6</sub>塩, (b) AsF<sub>6</sub>塩, (c) SbF<sub>6</sub>塩の伝導挙動と(d) SbF<sub>6</sub>塩の磁気挙動。

わずかに増加し、その後 150 K 付近まで減少して、135 K 付近で小さなコブと 24 K 付近で大きなコブを描いた後、4.2 K まで上昇した。PF<sub>6</sub> 塩と AsF<sub>6</sub> 塩では、アニオンの体積の増加 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup> < AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>) に伴って電気抵抗の上昇温度が高くなり、さらにアニオンの体積が増加した SbF<sub>6</sub> 塩では、このような珍しい伝導挙動が観測された。また、SbF<sub>6</sub> 塩の SQUID 測定 (2~300 K) を行ったところ、磁化率は 220 K 付近で山を描き、その頂点における値は  $1.1 \times 10^{-3}$  emu/mol であった。このような磁気挙動はドナー分子が孤立した半導体的分子性導体で見られることがあるが、SbF<sub>6</sub> 塩の伝導挙動は金属的である。したがって、低温領域で観測された電気抵抗のコブは金属相と半導体相 (絶縁相) の間に位置する電子相関が強まった電子相に起因していると考えられる。しかし、2 K までの磁化率測定では超伝導は確認できなかった。この塩の X 線構造解析では、現在のところ、精度の高い解析データは得られていない。

DT-MET の AsF<sub>6</sub> 塩と SbF<sub>6</sub> 塩の作製を TCE (1,1,2-trichloroethane) 中、制御電流法により行ったところ、両者の単結晶を作製することに成功した。これらの塩の結晶構造を図 2 に示す。両者の塩は同型構造をもち、ドナーとアニオンの比は 1:1 で TCE を含んでいた。ドナー分子は head-to-tail で二量体を形成しており、二量体間にはアニオン分子が存在していた。したがって、両者の塩は絶縁体であることが予想された。実際に、両者の室温伝導度を測定したところ、ともに  $10^{-6}$  S/cm 以下であった。

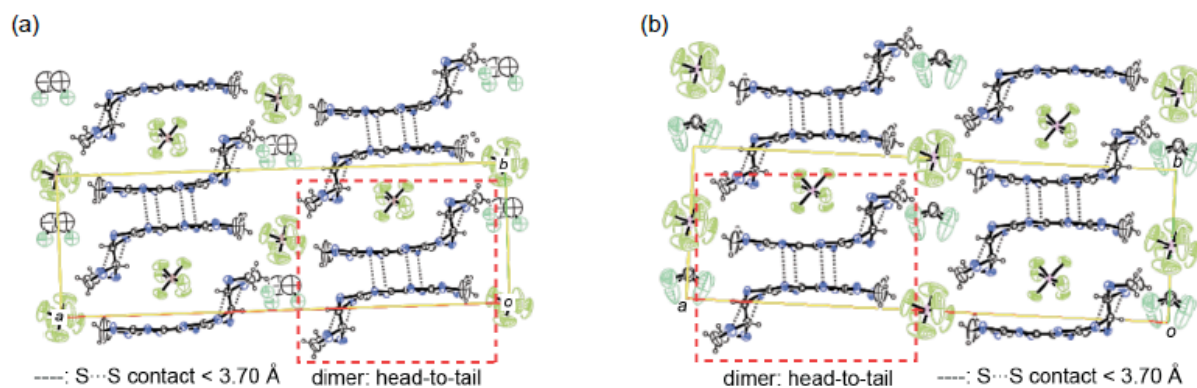


図 2. (DT-MET)X(TCE)<sub>0.5</sub> [X = (a) AsF<sub>6</sub>, (b) SbF<sub>6</sub>] の結晶構造。

一方、溶媒に PhCl を用いた制御電流法により作製した DT-MET の AsF<sub>6</sub> 塩の単結晶は、4.2 K まで金属的挙動を示した (図 3)。しかし、現在のところ、X 線構造解析には成功していない。(±)-DMDT-MET の PF<sub>6</sub> 塩、AsF<sub>6</sub> 塩、SbF<sub>6</sub> 塩の単結晶作製と伝導挙動は、当日報告する。

【参考文献】 [1] J. Yamada, H. Akutsu, *Crystals*, **2**, 812 (2012). [2] J. Yamada *et al.*, , **135-136**, 539 (2003). [3] 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 3P042. [4] 第 5 回分子科学討論会 2011 札幌, 3P040.

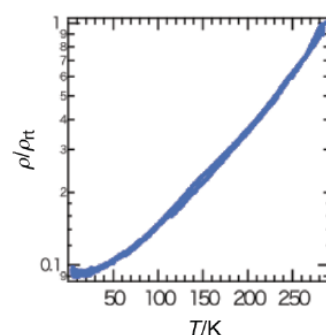


図 3. PhCl から得られた DT-MET の AsF<sub>6</sub> 塩の伝導挙動。