

キラル体とラセミ体のDMDHDT-TTPを用いた 分子性導体の構造と物性

兵庫県大院物質理

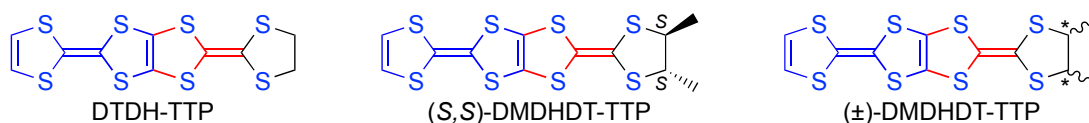
○五寶 勝仁, 角屋 智史, 久保 和也, 山田 順一

Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Chiral and Racemic Forms of DMDHDT-TTP

○Katsuhito Goho, Tomofumi Kadoya, Kazuya Kubo, Jun-ichi Yamada
Department of Material Science, University of Hyogo, Japan

【Abstract】 We have been investigating how the difference in the stacking modes of chiral and racemic forms of a donor molecule with two chiral carbon centers is reflected in the structural and physical properties of molecular conductors. In this context, we have succeeded in synthesizing chiral and racemic forms [(*S,S*)- and (\pm)-forms] of DMDHDT-TTP, in which two methyl substituents are introduced into DTDH-TTP that forms metallic charge-transfer (CT) salts with various anions, and reported the structural and physical properties of the AuI₂, AsF₆, and TaF₆ salts of (*S,S*)-DMDHDT-TTP. In this paper, we present the crystal and electronic structures and electrical conductivity of the corresponding CT salts of (\pm)-DMDHDT-TTP.

【序】 我々は、キラル体とラセミ体のドナー分子が形成するスタッキング様式の違いがどのように分子性導体の構造と物性に反映されるかについて研究を行っている。すでに、様々なアニオンと金属的電荷移動塩(CT)を形成する DTDH-TTP に二つのメチル基を導入したキラル体(*S,S*体)とラセミ体(\pm 体)の DMDHDT-TTP の合成に成功しており、(*S,S*)-DMDHDT-TTP の AuI₂ 塩, AsF₆ 塩, TaF₆ 塩の構造と物性を報告している[1]。今回、(\pm)-DMDHDT-TTP の相当する CT 塩の結晶・電子構造と電気伝導性を明らかにしたので発表する。



【結果・考察】 (\pm)-DMDHDT-TTP と *n*-Bu₄NAuI₂ を用いて制御電流法により電解結晶化を行ったところ、ドナーとアニオンの組成比が 4:1 と 2:1 の二種類の AuI₂ 塩が得られた。4:1 塩のドナー層には(Fig. 1(a)), 二分子の独立した(*S,S*)体(S1, S2)とそれぞれの(*S,S*)体が反転した(*R,R*)体(R1, R2)が交互に並んでスタックを形成していた。この塩の結晶学的データは相当するキラル伝導体[(*S,S*)-DMDHDT-TTP]₄AuI₂ と類似しており、バンド計算でもキラル伝導体と同様な閉じたフェルミ面が導かれた。ラセミ伝導体[(\pm)-DMDHDT-TTP]₄AuI₂ の伝導度測定では活性化エネルギーの小さい($E_a = 3.9$ meV)半導体的挙動が観測されたことから、このラセミ伝導体は二次元モット絶縁体と考えられる。一方、2:1 塩のドナー層では、(*S,S*)体と(*R,R*)体が二量体を形成し、 κ タイプで配列していた(Fig. 1(b))。 κ -[(\pm)-DMDHDT-TTP]₂AuI₂ のフェルミ面は二次元的であり、伝導度測定でも 4.2 K まで金属的な挙動が観測された。

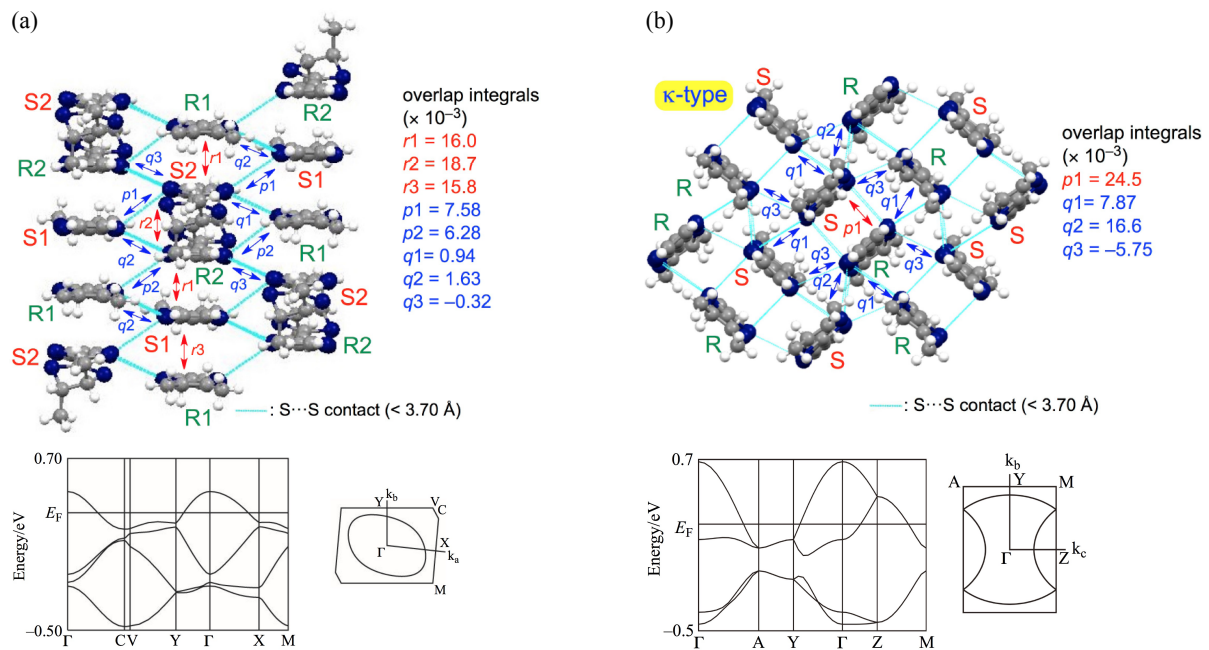


Fig. 1. Donor Arrangements and Band Structures of (a) $[(\pm)\text{-DMDHDT-TTP}]_4\text{AuI}_2$ and (b) $\kappa\text{-}[(\pm)\text{-DMDHDT-TTP}]_2\text{AuI}_2$.

$(\pm)\text{-DMDHDT-TTP}$ の AsF_6 塩と TaF_6 塩は、ドナーとアニオンの組成比が 2:1 で、同型と言ってもよい構造を有していた。Fig. 2(a)に AsF_6 塩のドナー配列とバンド構造を示す。ドナー層では、(S,S)体と(R,R)体が交互にスタックして β タイプで配列していた。スタック内の重なり積分値($b1$, $b2$)から見積もった二量化の程度は $22.9/15.8 = 1.45$ であり、スタック間においても相互作用を示唆する重なり積分値が見積もられた。これらの重なり積分値を反映して、フェルミ面は閉じていた。しかし、この AsF_6 塩は活性化エネルギーの小さい($E_a = 4.8 \text{ meV}$)半導体的挙動を示したことから、ドナー分子の二量体にスピンの孤立している二次元モット絶縁体と思われる。 TaF_6 塩 (Fig. 2(b), $E_a = 1.0 \text{ meV}$)についても同様なことが言える。

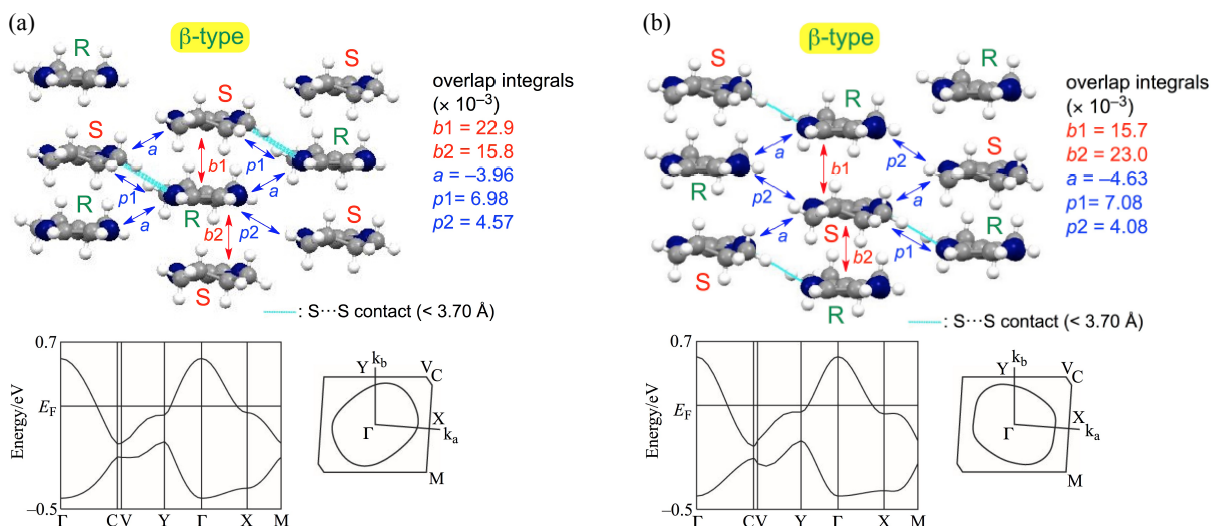


Fig. 2. Donor Arrangements and Band Structures of (a) $\beta\text{-}[(\pm)\text{-DMDHDT-TTP}]_2\text{AsF}_6$ and (b) $\beta\text{-}[(\pm)\text{-DMDHDT-TTP}]_2\text{TaF}_6$.

【参考文献】

- [1] 五寶, 渡辺, 角屋, 山田, 第10回分子科学討論会, 2P042 (2016).