

## 擬一次元有機伝導体 $\beta$ -(BPDT-TTF)<sub>2</sub>X (X=IBr<sub>2</sub>, AuBr<sub>2</sub>)の電気抵抗率と静磁化率

<sup>1</sup>山梨大工, <sup>2</sup>山梨大クリスタル, <sup>3</sup>東北大金研  
○岡根由紘<sup>1</sup>, 米山直樹<sup>1</sup>, 武井貴弘<sup>2</sup>, 熊田伸弘<sup>2</sup>,  
小林亮太<sup>3</sup>, 橋本顕一郎<sup>3</sup>, 佐々木孝彦<sup>3</sup>

### Resistivity and Static Susceptibility of Quasi 1D Organic Conductors $\beta$ -(BPDT-TTF)<sub>2</sub>X (X=IBr<sub>2</sub>, AuBr<sub>2</sub>)

○Yoshihiro Okane<sup>1</sup>, Naoki Yoneyama<sup>1</sup>, Takahiro Takei<sup>2</sup>, Nobuhiro Kumada<sup>2</sup>,  
Ryota Kobayashi<sup>3</sup>, Kenichiro Hashimoto<sup>3</sup>, Takahiko Sasaki<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Grad School of Med. Eng. and Agri. Sci., University of Yamanashi, Japan  
<sup>2</sup>CCST, University of Yamanashi, Japan  
<sup>3</sup>IMR, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** A quasi-1D charge transfer salt based on BPDT-TTF (PT) molecule was newly synthesized using an anion AuBr<sub>2</sub><sup>-</sup>. While the crystal structure is similar to that of the IBr<sub>2</sub> salt, the overlap integrals calculated for both salts indicate that the AuBr<sub>2</sub> salt has a stronger 1D stacking structure and narrower band width. This structure modification is consistent with the enhancement of the activation energy and exchange interaction.

#### 【序】

BPDT-TTF(以下 PT, (Fig.1))系の電荷移動塩はドナー分子がイス型の配座を取りやすく, そのため BEDT-TTF(ET)と比べ次元性の強い積層構造を取ることが多い。最近小林ら[1]により, 直線状アニオンを持つ 2:1 の PT 塩についてその電子状態が系統的に調べられている。そのバンド幅と次元性の相関に関する検討から, 比較的短いアニオン(CuCl<sub>2</sub>, AuCl<sub>2</sub>)では電荷秩序型, 長いアニオン(IBr<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>)ではダイマーモット型絶縁体と考えることができ, 大きいアニオンほど正の化学圧力が強く働いているように見える。これは一次元系の(TMTTF)<sub>2</sub>X系と逆の傾向であり, 必ずしもアニオンの大小関係が物理圧力と単純に対応しないことを示す。そこで本研究では物質開発の一環として IBr<sub>2</sub> よりも小さいアニオン AuBr<sub>2</sub> との PT 塩を合成した。

#### 【実験方法】

$\beta$ -(PT)<sub>2</sub>X (X=IBr<sub>2</sub>, AuBr<sub>2</sub>)の単結晶育成を電気化学的酸化還元法で行った。得られた結晶について単結晶 X 線構造解析, 電気抵抗率測定, 静磁化率の測定を行った。拡張ヒュッケル法による分子軌道法で得られた HOMO 軌道を用いて, 強結合近似で重なり積分とバンド構造計算[2]を行った。

#### 【結果・考察】

X 線構造解析から, 得られた AuBr<sub>2</sub> 塩が  $\beta$ 型の一次元的な積層構造を持ち, 既知物質の IBr<sub>2</sub> 塩と同型構造をとることが分かった(Fig.2)。両塩とも結晶系は三斜晶系, 空間群は  $P\bar{1}$ である。AuBr<sub>2</sub> 塩の格子定数は  $a=6.886(2)$ ,  $b=9.206(2)$ ,  $c=16.362(4)$  Å,  $\alpha=93.624(7)$ ,  $\beta=101.523(7)$ ,  $\gamma=111.267(8)^\circ$  である。IBr<sub>2</sub> 塩の格子定数と比べて伝導面

間距離に相当する  $c$  軸の値が大きく ( $\text{IBr}_2$  塩:  $c=16.11 \text{ \AA}$ ), 面間方向での次元性が低下している。分子間の重なり積分を Table1 に示す。  $\text{AuBr}_2$  塩では  $p1, p2$  の値が  $\text{IBr}_2$  塩よりも大きいことから, 二量体化が強く, 一次元鎖内の相互作用も大きいことが示唆される。一方で  $a, q1, q2$  は  $\text{IBr}_2$  塩よりも有意に小さくなっており, このためバンド幅はやや狭くなっている。電気抵抗率の温度依存性は両塩とも室温以下で絶縁体的であり, 80-290 K の温度領域での活性化エネルギーは  $E_a=0.03 \text{ eV}$  ( $\text{IBr}_2$  塩),  $0.08 \text{ eV}$  ( $\text{AuBr}_2$  塩)であった (Fig.3)。  $\text{AuBr}_2$  塩の比較的大きな活性化エネルギーは上記のバンド幅の減少と対応すると考えられる。磁化率の温度依存性は典型的な一次元反強磁性鎖のふるまいであった。Bonner-Fisher モデルによるフィッティングから交換相互作用は  $|J|=235 \text{ K}$  ( $\text{IBr}_2$  塩),  $244 \text{ K}$  ( $\text{AuBr}_2$  塩)と求められた。  $\text{AuBr}_2$  塩でわずかに大きい  $J$  の値は  $p2$  の増加によるものとして説明できる。

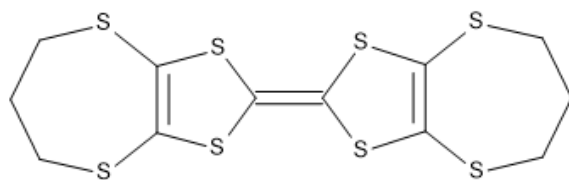


Fig. 1 BPDT-TTF

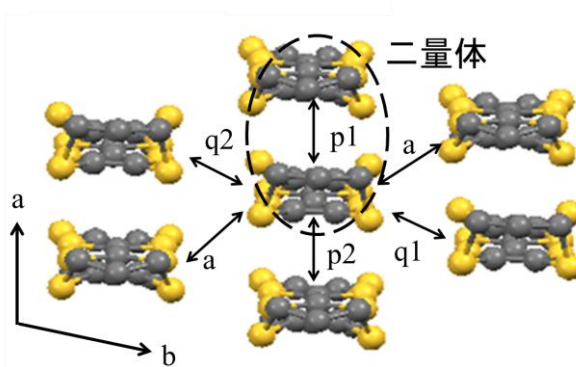


Fig. 2 Stacking structure viewed from the long axis of PT molecule

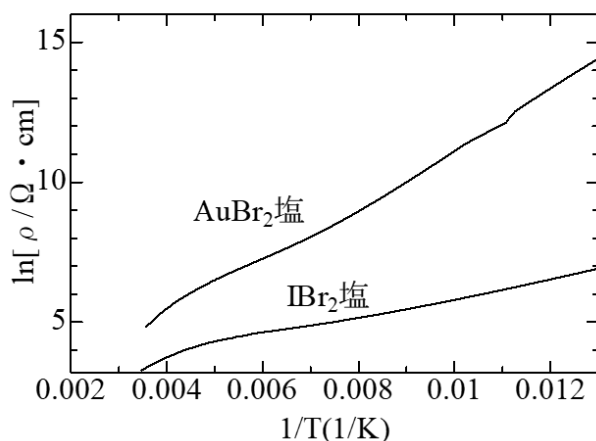


Fig. 3 Temperature dependence of the resistivity of  $\beta$ -(PT)<sub>2</sub>X (X=IBr<sub>2</sub>, AuBr<sub>2</sub>)

X=	IBr <sub>2</sub>	AuBr <sub>2</sub>
$p1$	22.18	24.52
$p2$	13.51	13.95
$a$	2.36	-0.57
$q1$	6.61	4.23
$q2$	3.95	0.75

Table1 Overlap integral  $S(\times 10^{-3})$  of  $\beta$ -(PT)<sub>2</sub>X (X=IBr<sub>2</sub>, AuBr<sub>2</sub>)

### 【参考文献】

- [1] 小林亮太, 日本物理学会第71回年次大会, (2016, 仙台), 22aBE-6.  
 [2] T. Mori et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., (1984), 57, 627.