

α -(BETS)₂(HOC₂H₄SO₃)の構造と物性

阪大院理

小山悠太, ○坪 広樹, 中澤康浩

Structure and Properties of α -(BETS)₂(HOC₂H₄SO₃)Yuta Koyama, ○Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa
Department of Chemistry, Osaka University, Japan

【Abstract】 An organic anion, isethionate (HOC₂H₄SO₃⁻), provided new BEDT-TTF, BEDSe-TTF (BEST) and BEDT-TSeF (BETS) salts, the structures and properties of which are reported. α -(BETS)₂(HOC₂H₄SO₃)·H₂O is isostructural to α -(BETS)₂I₃. The salt shows a metallic behavior down to 80 K and shows a metal-insulator (MI) transition, the T_{MI} of 80 K is the same as α -(BETS)₂I₃. However, the increment of resistivity of less than one order is much smaller than that of α -(BETS)₂I₃ (\approx three order), suggesting that both salts have significantly different electronic structures. The other two salts are also introduced.

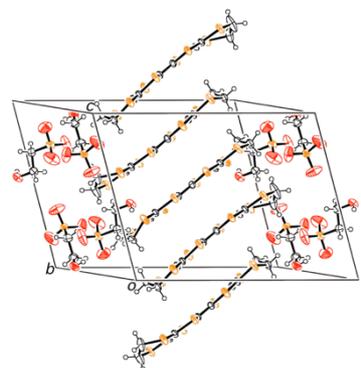
【序】 我々は今まで、有機ラジカル PO (2,2,5,5-teramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical) を含む比較的大きな異方性アニオンより分極アニオン層を有する有機伝導体の塩を得ることに成功していて、自己ドーピングが実現した系や、分極が一方向に揃った塩などが出来ている。しかし、分極アニオン層を有する有機伝導体がなぜ PO ラジカルを含む塩からよく得られているのかは解っていない。ところで、小さい対アニオンの方が良導体を与えやすいという経験則がある。そこで、磁性などの機能は有さないが、ずっと小さくて単純な有機アニオンから分極アニオン層を有する塩が得られればより興味深い。そこで今回我々はイセチオン酸(HOC₂H₄SO₃H)に注目し、その共役塩基と BEDT-TTF、BEDSe-TTF (BEST)および BEDT-TSeF (BETS)の塩を得ることに成功したので報告する。

【方法 (実験・理論)】 イセチオン酸ナトリウムは関東化学より購入したものをそのまま用いた。溶媒に PhCl と EtOH の混合溶媒を用い、それぞれのドナーとイセチオン酸ナトリウムと 18Crown6 エーテルを加え、H 型セルを用いて定電流電解法を行い、結晶を得た。リガクの VariMax や FR-E SuperBright と IP を組み合わせた装置にて X 線結晶構造解析を行った。HUSO HECS 994C1 伝導度測定装置にて伝導度測定を行い、Quantum MPMS2 SQUID 磁束計にて磁化率測定を行った。

【結果・考察】

(1) BEDT-TTF 塩 得られた黒色板状晶の X 線構造解析を行った結果、3:2 の組成の (BEDT-TTF)₃(HOC₂H₄SO₃)₂ (**1**) であった ($R = 4.4\%$)。結晶構造を Fig. 1 に示す。空間群は $P2_1/c$ であった。ドナーは α -配列を有し、3 量体に 2 つのホールが入っているため、半導体と考えられ、実際 $\rho_{RT} = 110 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $E_a = 190 \text{ meV}$ の半導体であった。また、アニオン層中に対称中心が存在し、アニオン層は分極していなかった。

(2) BEST 塩 得られた黒色の薄い板状晶の X 線結晶構造解析を行った結果、3:2 塩で水を一分子含む、(BEST)₃(HOC₂H₄SO₃)₂·H₂O (**2**) であった。現在の R 値は 11.4%

Fig. 1. Crystal Structure of **1**.

である。結晶構造を Fig. 2 に示す。ドナーは β -配列を有し、3 量体に 2 つのホールが入っているため、半導体と考えられる。伝導度測定は今後行い、当日報告する。空間群はキラルな $P2_1$ であり、2 つの結晶学的に独立なアニオンが a 軸や c 軸方向では分極を打ち消すような配列になっているが、 b 軸に沿って分極が残っていて、我々の分類での Type IV に属する分極構造を有している。しかし、X線結晶構造解析では高角の反射がほとんど観測されなく、実際、いくつかの BEST のエチレン基やアニオンの 1 部には Rigid モデルを適用しているため、アニオンの方向には実際には幾らかの任意性があり、また Flack は 0.37(2) であり、反転双晶である可能性もある。

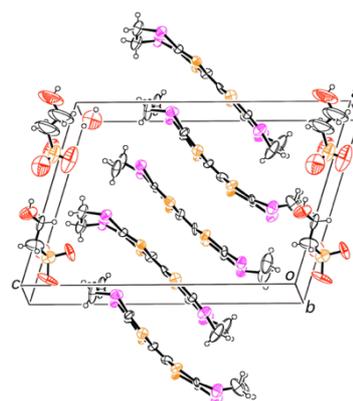


Fig. 2 Crystal Structure of 2.

(3) BETS 塩 得られた薄い黒色板状晶の構造解析の結果、2:1 塩で水分子を含む α -(BETS) $_2$ (HOC $_2$ H $_4$ SO $_3$) \cdot H $_2$ O (**3**) であった ($R=4.2\%$)。結晶構造を Fig. 3 に示す。空間群は $P\bar{1}$ であり、ドナー 1 分子と半分が 2 つ独立で、 α -(BETS) $_2$ I $_3$ と類似の構造であった。ただし、アニオンは 2 つの分子が重なったように Disorder していて、それに伴い隣接水分子も Disorder していた。また、アニオン層内に対称中心が存在し、分極構造を有しなかった。伝導度測定の結果を Fig. 4 に示す。サンプル依存があるものの、およそ 80 K で金属-絶縁体転移(MI)を起こしている(全部で 7 つのサンプルを測定したが、このうち 5 つは明確な MI を示している)。この塩の粉末サンプルの磁化率を測定した(Fig. 5)。磁化率を 1 次元ハイゼンベルグモデルでフィットする事ができ(スピン濃度 100 %), J は -213 K であった。80 K 付近にもどこにも明確な転移は見え、スピンと電荷の分離が起きているのかもしれない。さて、 α -(BETS) $_2$ I $_3$ もほぼ同じ温度で MI を示し[1], 抵抗は低温までに 3 桁ほど上昇するのに対して、**3** では大きなものでも半桁程度しか抵抗上昇せず、 α -(BETS) $_2$ I $_3$ よりも明らかに絶縁化が緩い。我々は、アニオンの構造の違いがこの差を生じさせているのではと考えている。I $_3^-$ では両端のヨウ素に -0.5 価ずつ負電荷が局在していて、(同型構造の α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ [2] と同じであるとすると) この 0.5 価のヨウ素原子は A 分子と強く、B 分子と弱く接触していて、C 分子とは接触がない。A 分子が低温では A と A' に別れ、A と B が大きな価数を持ち A' と C が小さな価数を持ってストライプの電荷分離を起こす。**3** でも同様、スルホ基が A と B と強く接触していて、C とは接触がなかった。ただし、HOC $_2$ H $_4$ SO $_3^-$ では電荷はアニオンの片側に局在していて、価数は -1 価である。よってクーロン引力は I $_3^-$ よりも倍大きいことになる。この大きな引力が A と A' への電荷の分裂を抑制し、絶縁化が緩くなったのではと我々は考えている。詳細は当日報告する。

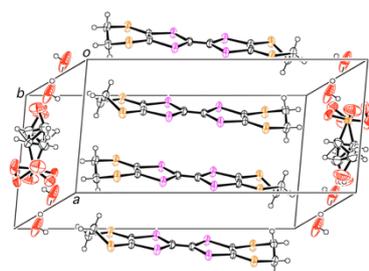


Fig. 3 Crystal Structure of 3.

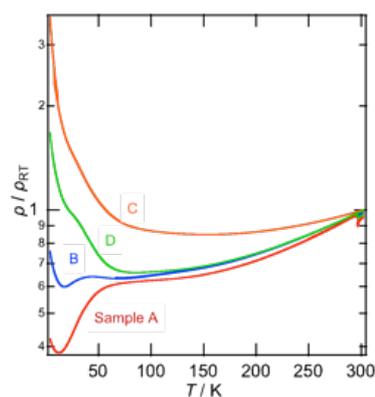


Fig. 4 Electrical Resistivity of 3.

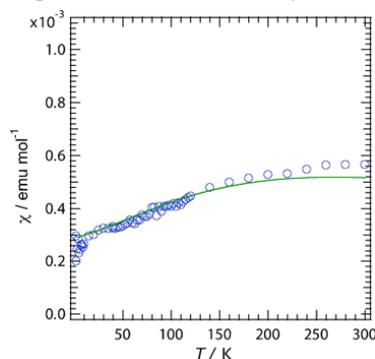


Fig. 5 Magnetic susceptibility of **3** after subtracting 0.56 % of a Curie tail. The green solid line is calculated by a 1-D Heisenberg model with $J = -213$ K.

【参考文献】

- [1] M. Inokuchi *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 547 (1995).
 [2] H. Sawa *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 113702 (2007).