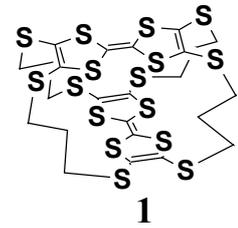


(東大院総合) ○松下未知雄・菅原 正

【序】我々はこれまでに、以下に示す2種のTTF系ドナー分子のイオンラジカル塩の結晶において、電流の印加に対して急激に抵抗が減少したり、電流の向きに応じて伝導度が変化するという、顕著な非線形性を持った導電性が発現することを見出してきた。このような現象は、ドナー分子自身が分子内部に高い配座自由度を有していたり、ドナー層間に多くの溶媒分子を取り込むなど、自由度の高い構造を持つことに起因すると考えられる。本研究では、X線結晶構造解析により、これらの結晶に見られる非線形的な導電特性の解明を試みた。

【シクロファン型ツインドナーイオンラジカル塩】¹⁾

TTF系の交叉シクロファン型ツインドナー **1** のイオンラジカル塩 **1·Br·(TCE)₂** (TCE = 1,1,2-トリクロロエタン) は、電流電圧特性の測定において、電圧の上昇と共に抵抗値が急減する非線形的な導電挙動を示す。この電流印加時において現れる、低抵抗状態の発現機構を調べるため、電流を印加した状態でのX線結晶構造解析を試みた。



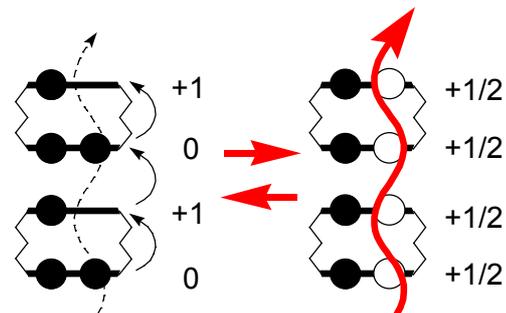
X線結晶構造解析には Bruker SMART APEX を用い、窒素ガス吹き付け型の冷却装置を用いて、170 Kで、測定を行った。電解結晶化法により得られた $0.15 \times 0.15 \times 3.0$ mm の針状結晶をガラスキャピラリーでゴニオヘッド上にマウントし、結晶の両端に金ペーストを用いて金線を接続した。1 M Ω の保護抵抗を直列に接続し、480 V の直流電圧を印加した状態で、低抵抗状態の測定を行った。この際の電流密度は約 0.6 A cm^{-1} であった。

表1に、電流印加の有無による格子定数の変化を示す。電流の印加によって、約1%の体積の増加が認められたものの、同じ結晶系を保っていることがわかる。分子構造をみると、非通電時においては、分子内の2つのTTF骨格に、明らかな違いが認められ、一方は中性に近いのに対し、もう一方はC-Cの二重結合が伸びると共に、C-S単結合が短い、カチオンラジカルの寄与が大きい構造を持つことがわかった。TTFユニットを単位とすると、カチオンラジカルと中性の分子が交互に積み重なっていると考えることが出来る。ところが、電流印加時においては、両者の構造が互いに近づいていることが明らかになった。図1に示すように、大電流の印加により、ホールがキャリアとして移動し、平均化されたものと考えられる。これらの結果から、この結晶における非線形的な導電挙動は、電流の印加が引き金となり、より導電性の高い構造へと変化するために生じたものと解釈される。

表1 結晶学的パラメーターの変化

	非通電時	通電時
Crystal System	Tetragonal	Tetragonal
Space Group	$P4_1$	$P4_1$
$a = b / \text{Å}$	12.350(1)	12.395(1)
$c / \text{Å}$	29.648(3)	29.811(5)
$V / \text{Å}^3$	4537.2(7)	4580.3(11)
Z	4	4
R_{all}	0.056	0.078
$R_{I>4\sigma}$	0.050	0.065

図1 電流印加の有無による電子構造の変化



【BEDT-TTF 塩化物塩水和結晶】²⁾

BEDT-TTFの電解結晶化の際、塩化物イオンを対イオンとし、ハロゲン系溶媒を用いて、常に水で飽和される条件で電解を行うことにより得られる黒色の針状結晶は、直流電流の通電方向の正負を切り替えると、図2に示すように、ある緩和時間を持って緩やかに伝導度が変化する特異な導電挙動を示す。結晶水の脱吸着実験から、この現象には結晶に取り込まれた水分子が重要な役割を果たしていることが明らかになっている。そこで、X線結晶構造解析により結晶中における水分子の配列の解明を試みた。

X線結晶構造解析にはBruker SMART APEX に1.5KWのCu管球を組み合わせて用いた。電解結晶化法により得られた0.2×0.2×3.0mmの針状結晶を用い、液体窒素吹き付け形の冷却装置を用いて120Kで測定を行った。

構造解析によって得られた分子配列を図3に示す。構造解析から、この結晶の組成は(BEDT-TTF)₂·Cl·(H₂O)₄と求められた。ドナー分子はα型の積層構造をとっており、水分子と対イオンとからなる層をはさんで、(1 1 0)及び(-1 1 0)方向に、互い違いに積層している。この構造は、ドナーの積層方向にあたるa軸方向の伝導度が0.3 Scm⁻¹であるのに対し、水分子をはさんだc軸方向での伝導度が7×10⁻⁴ Scm⁻¹と大きく異なることも対応している。水分子層をc軸方向から眺めた図を図3(b)に示す。水分子は、塩化物イオンを取り巻くのみならず、水分子同士に2次元的な水素結合のネットワークが形成されていることがわかる。この結晶に見られる特異な導電挙動は、このような水素結合ネットワークに電場が印加されることにより、ドナー層の積層に対する対イオン系の電荷分布が変化することにより引き起こされるものと解釈される。現在、このような構造変化を直接に検証するため、電流の印加状態における、より詳細な結晶構造解析を検討している。

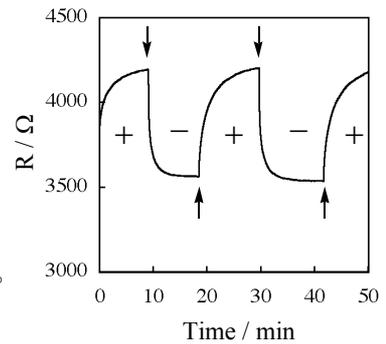


図2 抵抗の電流方向依存性

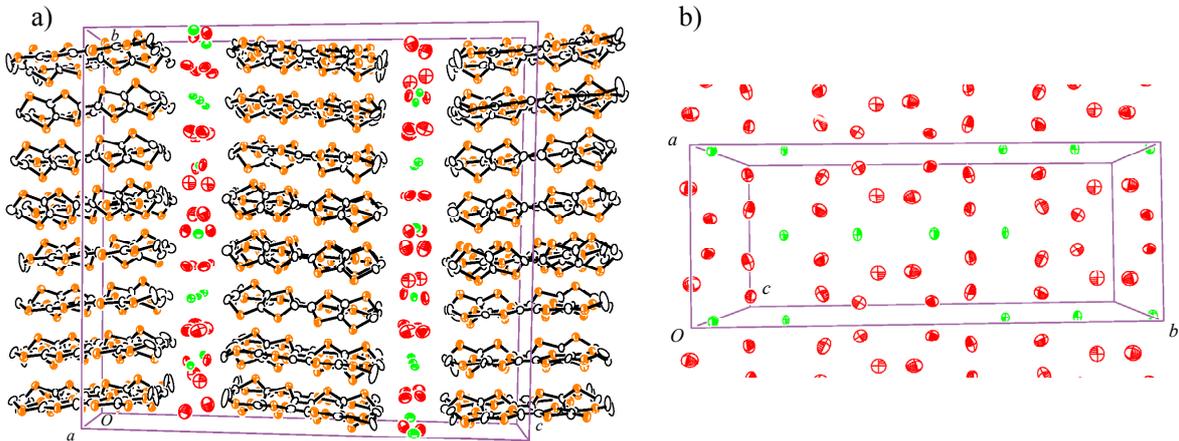


図3 (a) (BEDT-TTF)₂·Cl·(H₂O)₄の結晶構造。Monoclinic, C2/c, a = 12.303(1), b = 31.429(1), c = 34.194(1) Å, β = 93.810(2)°, V = 13192.2(8) Å³, Z = 16. (b) c軸方向から眺めた塩化物イオン(緑)と水分子(赤)の配列。

- 1) 松下・菅原、分子構造討論会、2C03(2003)
- 2) 小野・泉岡・菅原・菅原、分子構造討論会、2P3a41(1996)