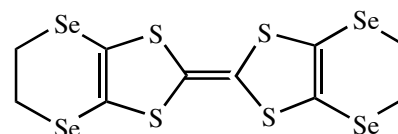


4P005 BEST と四面体アニオンとの分子性伝導体の構造及び物性

(分子研&JST CREST¹・東大院理²) ○崔 亨波¹, 大坪才華¹, 岡野芳則¹, 高橋一志¹, 小林速男¹, 小林昭子²

【序】有機ドナーBETS[bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene]を用いた伝導体では興味深い物性を持つ伝導体、超伝導体が数多く発表されているが分子の中での Se の位置が S と入れ替わった有機ドナーBEST[bis(ethylenediselena)tetrathiafulvalene]を用いた錯体では金属性を持つ錯体の報告は少ない。今回、BEST と MX₄を用いて分子

性伝導体の作成を試みたところ λ-BEST₂MCl₄(M=Fe,Ga) と新しいドナー配列を持つ BEST₂MBr₄(M=Fe, In)が作成され、それらの構造と物性に関して研究を行った。



BEST

【結果と考察】

BEST₂MCl₄(M=Fe,Ga)と BEST₂MBr₄(M=Fe, In)は 10%エタノールとクロロベンゼンの混合溶媒を用い、0.1 μA の定電流下での電解酸化により結晶作成を行った。作成した結晶は RIGAKU AFC-8 MERCURY 単結晶自動 X 線構造解析装置を用い結晶構造解析を行ったところ、BEST₂MCl₄(M=Fe,Ga)は λ 型構造をとっており、BEST₂MBr₄(M=Fe, In)は新しいドナー配列を取ることが分かった。表 1 に λ-BEST₂MCl₄(M=Fe,Ga)と BEST₂MBr₄(M=Fe, In)の格子様子をまとめた。

表 1. λ-BEST₂MCl₄(M=Fe,Ga)と BEST₂MBr₄(M=Fe, In)の格子様子

	λ-BEST ₂ FeCl ₄	λ-BEST ₂ GaCl ₄	BEST ₂ FeBr ₄	BEST ₂ InBr ₄
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i>	6.725(2)	6.724(2)	6.715(3)	6.7255(10)
<i>b</i>	16.399(5)	16.362(4)	8.335(4)	8.3619(13)
<i>c</i>	18.178(5)	18.226(4)	33.32(2)	33.554(5)
∠	112.230(3)°	112.263(2)°	89.426(11)	90.154(3)
∠	97.185(3)	97.205(2)	89.148(11)	90.453(3)
∠	97.797(3)	97.831(2)	94.634(16)	95.206(3)
<i>V</i>	1804.1(9)	1803.8(7)	1856.4(16)	1879.2(5)
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>R</i>	0.033	0.032	0.066	0.041
<i>Rw</i>	0.029	0.031	0.083	0.033

図1に示したように λ -BEST₂MCl₄(M=Fe,Ga)のBEST分子は2倍周期カラムを形成しMCl₄⁻アニオンを取り囲むような λ 型ドナー配列をとっている。しかし、 λ -BEST₂MCl₄(M=Fe,Ga)では超伝導、磁場誘起超伝導など興味深い物性を示すが、 λ -BEST₂MCl₄は室温以下で半導体である(図2)。

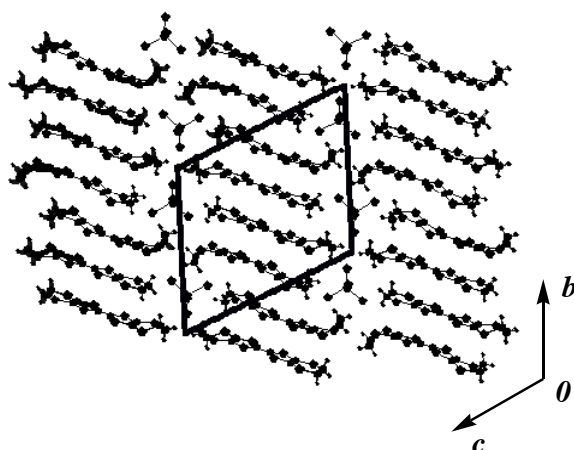


図1. λ -BEST₂MCl₄(M=Fe,Ga)の結晶構造

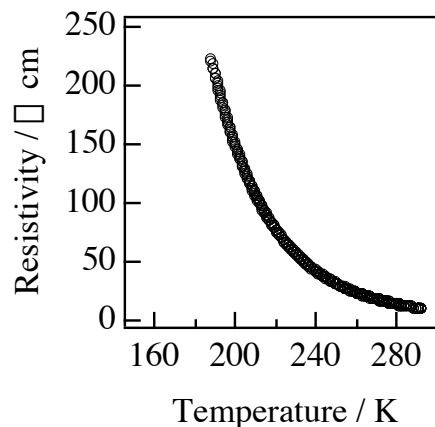


図2. λ -BEST₂MCl₄の電気抵抗の温度依存性

図3はBEST₂MBr₄(M=Fe, In)の結晶構造を示す。BEST分子はb軸方向に沿って二種のカラムを形成し、そのうち一つのカラムはBEST分子が真上に積層しており、もう一つのカラムではBEST分子が少しずれながらMBr₄⁻アニオンを取り囲むような配列をしている。そのためアニオンのBrとドナー分子のSeの間に数多くの最近接距離が存在し磁性アニオンがBrとドナー分子を介して相互作用することができると考えられる。これらの錯体の電気伝導度の温度依存性を測定したところ、BEST₂FeBr₄は180 K付近、BEST₂InBr₄は250 K付近まで金属性を保っている(図4)。当日には λ -BEST₂FeCl₄とBEST₂FeBr₄の磁氣的性質などを合わせて報告する予定である。

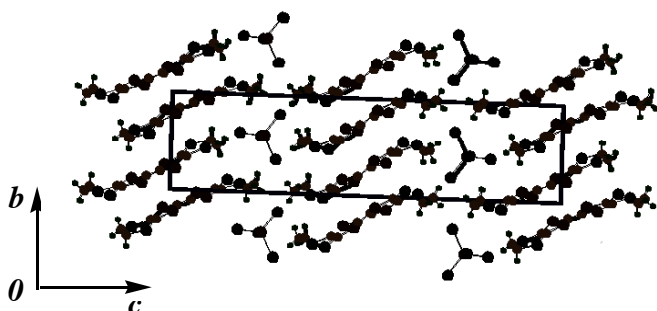


図3. BEST₂MBr₄(M=Fe, In)の結晶構造

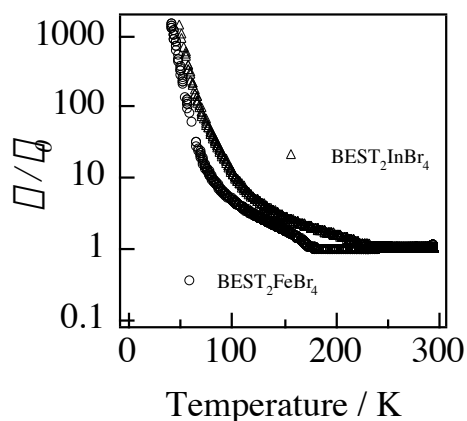


図4. BEST₂MBr₄(M=Fe, In)の電気抵抗の温度依存性