

4P017 重水素化 MDT-TSF(メチレンジチオテトラセレナフルバレン)のラジカル塩の物性

(広島大院工) 古家圭人・瀧宮和男・大坪徹夫
(阪大産研 CREST) 安蘇芳雄

【序】以前我々は約 4.5 K で超伝導転移を示す(MDT-TSF)-(AuI₂)_{0.436}の報告を行っている¹⁾。今回、この超伝導体における同位体効果の検証、及び、重水素置換による分子間相互作用への影響を検討することを目的として、MDT-TSF のメチン及びメチレン水素を重水素化した d₄-MDT-TSF の合成を行った。d₄-MDT-TSF を用いた電解結晶化により作成した塩の伝導度測定と磁化率測定を行った。また、MDT-TSF のラジカル塩は、通常の CT 錯体と異なり、ドナー同士が隣接するという構造的特徴が X 線結晶構造解析により分かっている。この隣接したドナー間の水素を重水素化することで、伝導シート間、つまり c 軸方向に摂動を与えようと考えた(Figure 1)。

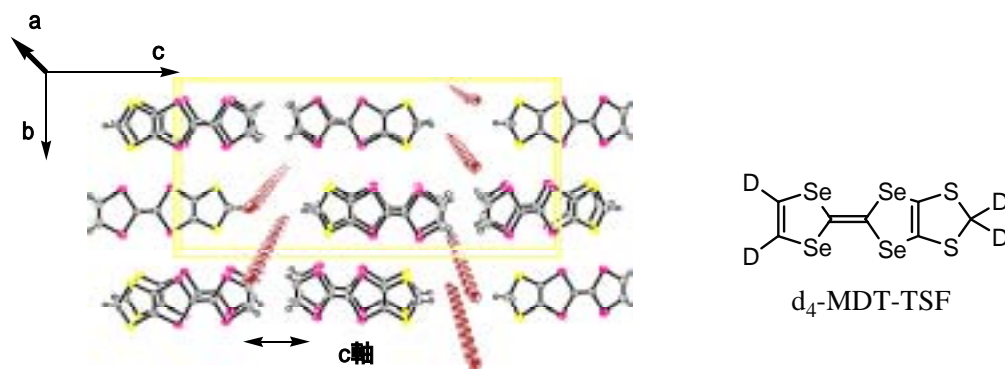


Figure 1

【合成】d₄-MDT-TSF は、MDT-TSF に塩基(1.2 eq)と重メタノール(CH₃OD)を作用させる H-D 交換により容易に合成できる事が明らかとなった(Scheme 1)。この反応を複数回繰り返すことで、重水素化率は 99% 以上となった。重水素化合物のマススペクトルを重水素化されていないものと合わせて Figure 2 に示す。得られた重水素化合物の電解結晶化によって(d₄-MDT-TSF)-AuI₂を合成した。

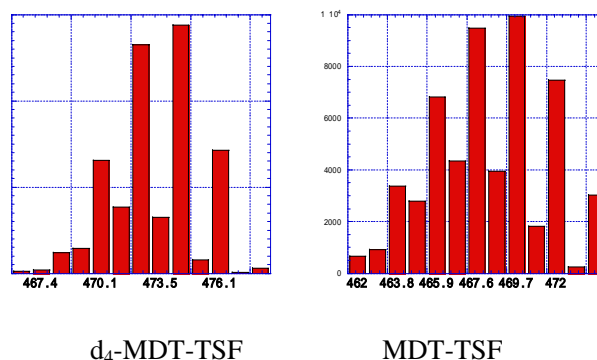
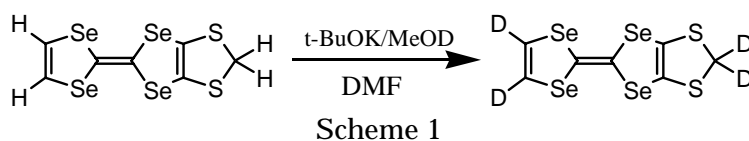


Figure 2

【物性】(d₄-MDT-TSF)-AuI₂ の伝導度測定の結果を Figure 2 に、SQUID による磁化率測定の結果を Figure 3 に、重水素化されていない(MDT-TSF)-AuI₂ と併せて示す。室温伝導度は (MDT-TSF)-AuI₂ と(d₄-MDT-TSF) -AuI₂ とともに約 2000 S cm⁻¹ であった。両者とも室温より 4 K 付近まで金属的な挙動を示した後、急激な抵抗の減少が見られた。重水素体におけるこの抵抗の減少は水素体に比べて約 0.5 K 高い温度で見られた。磁化率測定でも同じように僅かながら T_Cの上昇が観察された。また、異なるドナーを用いて電解結晶化されたサンプルにおいて複数、磁化率の測定を行ったが、いずれのサンプルにおいても、約 4.6 K から 4.8 K の T_Cを示した(Figure 5)。

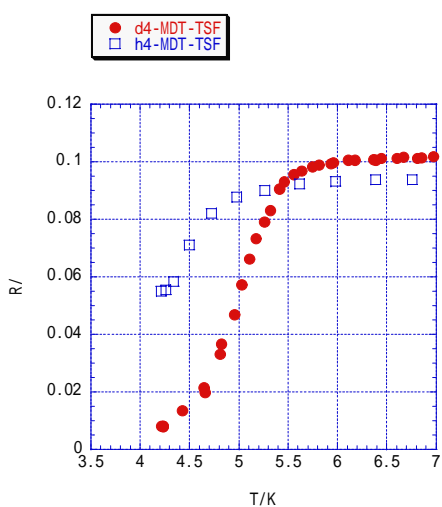


Figure 3

(d₄-MDT-TSF) - AuI₂ の伝導度測定

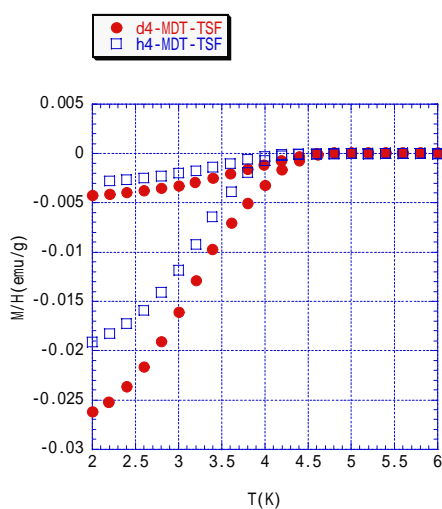


Figure 4

(d₄-MDT-TSF) - AuI₂ の磁化率測定

【参考文献】

- 1) K. Takimiya, Y. Kataoka, Y.Aso, T. Otsubo, H. Fukuoka, and S.Yamanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1122 (2001)
- 2) T. Kawamoto, T.Mori, C. Terakura, T. Terashima, S. Uji, K. Takimiya, Y.Aso, and T. Otsubo, *American Phys Soc* **67** 02508(R) (2003)