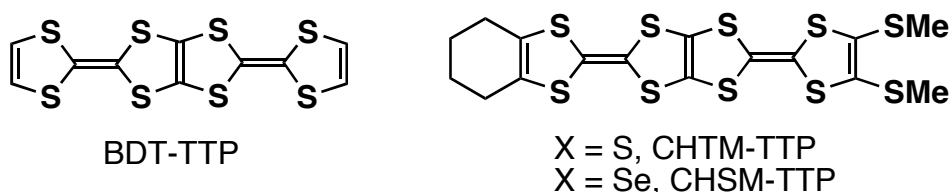


4P027 MCl_4 ($M=Ga, Fe$)を対イオンとした CHTM-TTP 系伝導体の構造と物性
 (京大院工¹・JST-CREST²・東工大院理工³) ○御崎洋二¹, 吉田真司¹,
 野田真奈美¹, 谷口正輝¹, 中野義明^{1,2}, 伊藤彰浩^{1,2}, 田中一義^{1,2}, 森 健彦³

【序】我々は二分子の TTF が融合した TTP 誘導体が数多くの分子性金属を与えることを見出している。無置換体 BDT-TTP をはじめとした多くの誘導体は、対イオンの形状や大きさに関係なく同じ分子配列をもつといった、「自己凝集能」を示すが、シクロヘキセン環とチオメチル基を併せ持つ CHTM-TTP やそのセレン類縁体 CHSM-TTP では、 $(CHTM-TTP)_2TCNQ$ 錯体が β 型構造をとるのに対し、 $(CHSM-TTP)AsF_6(PhCl)_{0.5}$ は、孤立した一次元積層構造を有する事が明らかとなっている。今回、 MCl_4^- ($M=Ga, Fe$)を対イオンとした CHTM-および CHSM-TTP 導体の構造解析を行うと共に、それらの伝導性について検討したので報告する。



【結果と考察】クロロベンゼン中、 Et_4NGaCl_4 を支持電解質としてを用い、CHTM-TTP を電解したところ、3種の塩、 $(CHTM-TTP)GaCl_4$ (**1**)、 $(CHTM-TTP)GaCl_4(PhCl)_x$ (**2**)および $(CHTM-TTP)_2GaCl_4(PhCl)_x$ (**3**)が得られた。

(CHTM-TTP)GaCl₄(1): ドナー分子が a 軸方向に積層して結晶学的に独立な2種類のカラム A, B を形成し、そのカラム同士が bc 面内でお互いに直交し“風車型”に配列した構造となっている(Figure 1)。この結晶構造中では、一見すると直交するドナーカラム同士が相互作用し、 bc 面内で二次元伝導シートを形成し、これにスタック方向を加え、三次元的な分子配列となっているように見える。しかしながら、末端のシクロヘキセン環とチオメチル置換基が重なることができないため、スタック間に電子的な相互作用のない一次元導体である。どれも皆ほぼ同じ 3.4 Å 程度の分子平面間距離であるため、分子間の重なりは分子の長軸、短軸方向の slip distance に大きく依存する。実際、カラム A 内は他に比べて分子長軸方向に大きく 5.0 Å スリップし、かつ短軸方向にもわずかにスリップ

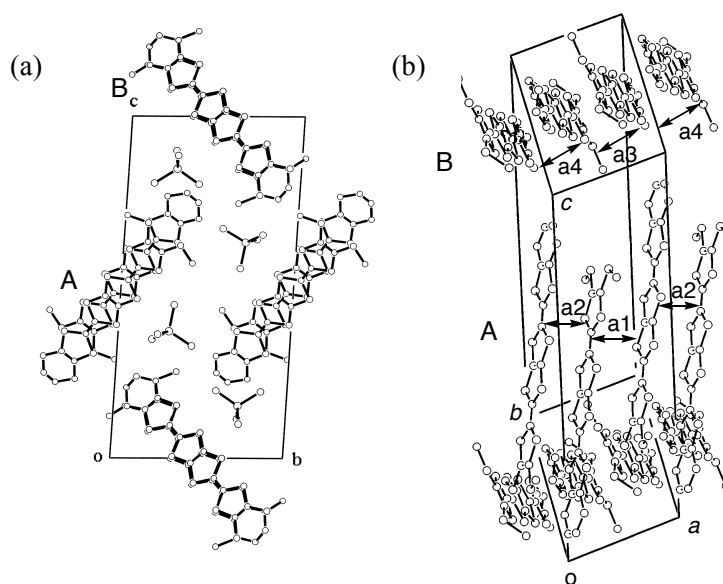


Figure 1. Crystal structure of **1** (a) project onto bc plane (b) its donor sheet structure. The intermolecular overlap integrals are $a_1 = 18.5$, $a_2 = 29.6$, $a_3 = 25.4$, $a_4 = 26.2$ ($\times 10^{-3}$).

しているため二量化している(Figure 1b: $a_1 = 18.5$, $a_2 = 29.6 \times 10^3$)。一方、カラム B 内においてはほぼ同程度に分子長軸方向にずれているため重なりには大きな差は見られず、ほぼユニフォームに積層している(Figure 1b): $a_3 = 25.4$, $a_4 = 26.2 \times 10^3$)。その結果、ドナー分子の HOMO バンド構造は、upper band と lower band の間にわずかながらの band gap(0.03 eV)が見られ、フェルミ面を持たない band insulator であることが分かる。1 はカラム A がほぼ均一な積層構造をとるため、室温伝導度が 2.9 Scm^{-1} と 1:1 塩にしては高い伝導性を示し、活性化エネルギーは 0.04 eV の半導体であった。

(CHTM-TTP)GaCl₄(PhCl)_x(2): この物質においては二量化したドナー分子平面の真上にアニオンが存在しているという DDADDA 型の交互積層構造を形成している(Figure 2)。また、ドナー分子の HOMO 間の重なり積分はダイマー内が $p = 31.8 \times 10^3$ と一番大きいものの、 a 軸方向のダイマー間にもダイマー内の 1/3 程度($a = 11.2 \times 10^3$)の重なりがあることから a 軸方向に一次元的伝導パスを有する。この塩の室温伝導度は 1 よりもかなり小さく ($2.0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$)、活性化エネルギーも 0.11 eV と大きな値を示した。

(CHTM-TTP)₂GaCl₄(PhCl)_x(3): ドナー分子は face-to-face 型に積層してカラムを形成しており、そのカラムが分子短軸方向に 2 本並んだラダー構造をとっている(Figure 3)。カラム内においてドナー分子は二量化しており、HOMO 同士の重なり積分はそれぞれ -25.9×10^3 , -19.4×10^3 であった。隣接した 2 本のカラム間にはカラム内の数分の一程度の相互作用(-4.6 , 6.0 , 5.3×10^3)が存在することが示唆された。(CHSM-TTP)₂MCl₄(PhCl)_x (M = Ga, Fe)も 3 と同型であった。これらの塩は $1.9 \square 11 \text{ S cm}^{-1}$ の伝導性を示し、160-250 K までやや平坦ではあるが金属的な挙動を示した後、半導体へ転移することが明らかとなった。EPR および磁化率測定の結果についても当日報告する予定である。

【謝辞】 X 線結晶構造解析の際にお世話頂いた分子科学研究所の崔亨波博士、高橋一志博士ならびに小林速男教授に深く感謝いたします。

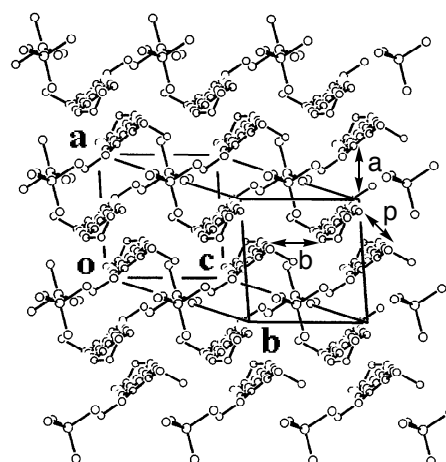


Figure 2. Crystal structure of 2. The intermolecular overlap integrals are $p = 31.8$, $a = 11.2$, $b = 0.95$ ($\times 10^3$). Disordered solvents PhCl are omitted.

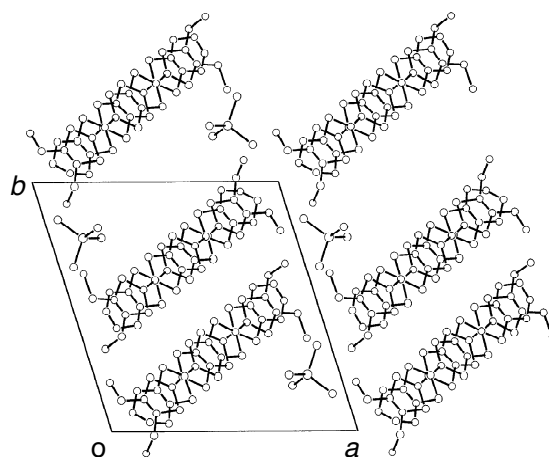


Figure 3. Crystal structure of 3.