

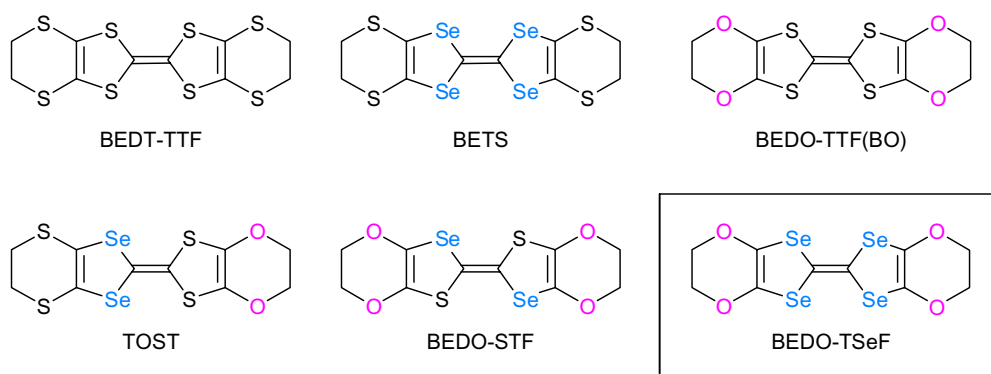
κ -(BEDO-TSeF)₂X の構造と物性

(理研)○今久保 達郎・木船 愛・白旗 崇

1. 序

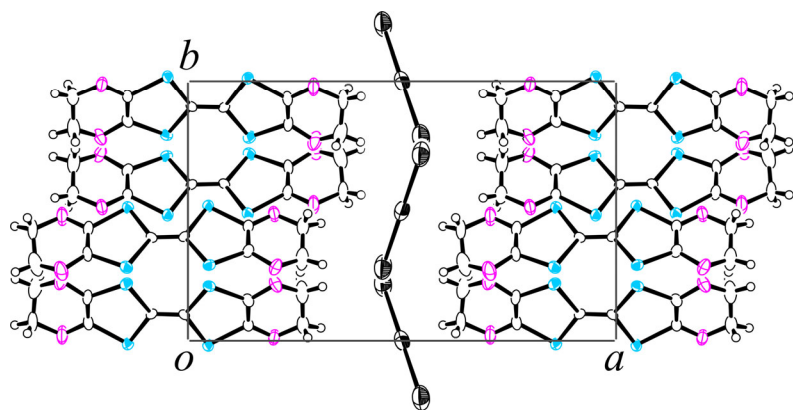
BEDT-TTF 分子は、TTF 系有機伝導体を構成するドナー分子の中で最も成功した母体分子であり、多数の有機超伝導体を与えてきた。さらに分子合成の観点からも多数の誘導体が合成され、その中からも多くの超伝導体が出現している。それらの BEDT-TTF 誘導体の中でも代表的な分子が、中心の TTF 骨格を TSeF 骨格に置換した BETS および外環部の4つの硫黄原子を酸素に置換した BEDO-TTF(=BO)であり、それぞれ置換されたカルコゲン元素の持つ特徴が生かされた誘導体として大きな研究成果があがっている。BETS は、TSeF 骨格の持つ高い分子間相互作用能力により高い電気伝導性を獲得することに成功し、多数の超伝導体が開発された。また BO は、酸素原子の導入による水素結合能力と高い溶解性の獲得がその特徴となっており、電荷移動錯体の多くがβ"構造をとり陰イオンの種類に依らず低温まで安定な金属状態を維持することが判っている。一方で、これら二つの BEDT-TTF 誘導体にも、それぞれのカルコゲン置換に起因する問題点が存在する。BETS の場合、セレン原子の導入によって有機溶媒一般に対する溶解度が極端に低下し、電気分解法による錯体作成においてしばしば実験的な困難を伴う。また、BO の場合には溶解性の高さを獲得した代わりに電荷移動錯体の結晶性が低下し、結晶構造が陰イオンまで含めて完全に解析されたものが少なく物性解析が十分に進んでいるとは言えない。

我々は以前より BO と BETS の長所を併せ持つ誘導体の合成を検討しており、非対称ハイブリッド体 TOST[1]や TTF 骨格の半分をセレン置換した BEDO-STF[2]の合成を行ってきた。しかし、これらの誘導体は結晶中の分子配向の乱れという非対称性に由来する本質的な問題があり、電子物性に関する詳細な検討を行うには至らなかった。昨年我々は、対称型誘導体である BEDO-TSeF の合成に成功し、その基礎的性質について報告した[3]。我々の開発した合成法は、CSe₂、H₂Se といった有毒セレン試薬を全く用いないことが大きな特徴となっている。本討論会では、BEDO-TSeF のカチオンラジカル塩のうち、直線状の陰イオンを用いた塩の構造と物性についてまとめて報告する。



2. 結果と考察

カチオンラジカル塩の作成は、中性のドナー分子と対応する陰イオンのテトラブチルアンモニウム塩を含む溶液を定電流電気分解することにより行った。現在までに直線状の陰イオンとして、AuCl₂、AuBr₂、AuI₂、I₃、Au(CN)₂、Ag(CN)₂ の6種類について検討を行っている。いずれの陰イオンを用いた場合にもX線構造解析を行うのに十分な単結晶が得られており、母体となった BO を用いた塩と比



| | |
|--------------------|--------------------------|
| Formula | $C_{20}H_{16}O_8I_3Se_8$ |
| Space group | $P2_1/c$ |
| $a / \text{\AA}$ | 18.021(4) |
| $b / \text{\AA}$ | 10.718(2) |
| $c / \text{\AA}$ | 8.165(2) |
| $\beta / ^\circ$ | 102.815(5) |
| $V / \text{\AA}^3$ | 1537.8(6) |
| Z | 2 |
| R, wR (all data) | 0.0797, 0.1986 |
| GOF | 1.011 |

図1. κ -(BEDO-TSeF) $_2$ I $_3$ の結晶構造(左)と構造パラメータ(右)

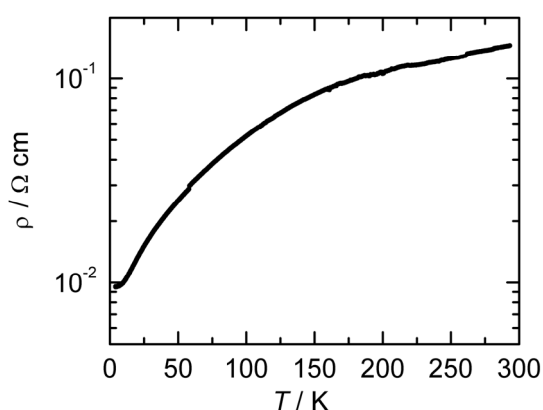


図2. I $_3$ 塩の比抵抗の温度依存性

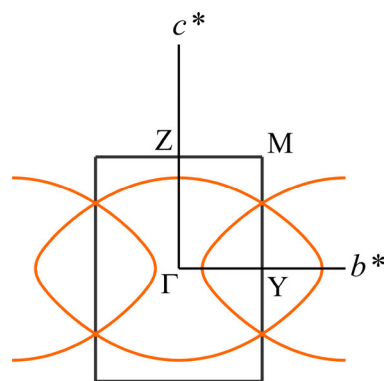


図3. 計算された I $_3$ 塩のフェルミ面

べて結晶性が大きく改善されている。これら6つの塩は全て同形であり、晶系は *monoclinic*、空間群は $P2_1/c$ となっている。また、 β "型の不定比塩を生成することが多い BO 塩と異なり、上記の6種類の塩は全て κ 型の分子配列をとり、ドナー-アニオン比も2:1と整数比となっていることが判った。図1に I $_3$ 塩の結晶構造と構造パラメータを示す。ドナー分子および I $_3^-$ イオンの配列は κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ と同形であるが、BEDT-TTF 塩と比べて格子定数が伝導面に平行な b 軸および c 軸方向で短く、伝導面に垂直な a 軸方向で長くなっており、体積で約 10% 小さな値となっている。比抵抗の温度依存性は室温から 4.2 K まで金属的であり、室温における値は 0.1 Ω cm 程度と金属的な結晶としては比較的大きめの値である(図2)。また、多少のサンプル依存性はあるものの温度変化は単調で大きな転移などは見られず、伝導挙動としては BEDT-TTF の κ -Cu(NCS) $_2$ 塩などより κ -I $_3$ 塩と近い様に見える。バンド計算の結果からは通常の κ 型で見られる二次元的な閉じたフェルミ面の存在が示唆された(図3)。計算に用いるパラメータに任意性があるため、定量的な検討を行うには実験的にフェルミ面の大きさを決める必要があるが、低温まで安定な金属状態を保持していることなどから定性的には既知の κ 塩と同様の二次元性を有しているものと思われる。現在、伝導電子の状態に関してさらに情報を得るために磁化率の測定を順次行っており、他の塩の結果と併せて報告する予定である。

References

- [1] T. Imakubo, Y. Okano, H. Sawa and R. Kato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2493 (1995).
- [2] T. Imakubo and K. Kobayashi, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1945 (1998).
- [3] T. Imakubo, T. Shirahata and M. Kibune, *Chem. Commun.*, 1590 (2004).