

異常な組成をもつ新規 ET 塩 $\text{ET}_3(\text{Br}_3)_5$ の構造と物性
 (北大院理¹、北大創成²) ○峯廻洋美¹、内藤俊雄^{1,2}、稲辺保¹

最近、我々は Br^- アニオンを含む電解質とともに ET (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) を chloroform / methanol 溶液中で電解酸化することにより、異常な組成をもつ新規の ET 塩、 $\text{ET}_3(\text{Br}_3)_5$ が生じることを見出した。これまでに報告されているトリハライド塩 ET_2X ではドナー : アニオン比が 2 : 1 であったのに対し、この塩では 3 : 5 である。また組成から、この塩における ET は +5/3 という形式電荷をもつことになるが、+1 以上の電荷をもった ET の部分酸化塩は他に例がなく、興味深い特性の発現が期待できる。今回は、結晶構造とそれに基づく分子軌道計算をはじめ、比抵抗測定、熱電能測定および磁化率測定の結果について報告する。

単結晶の作成は ET を Phenyltrimethylammonium bromide とともに、chloroform / methanol = 2 / 1 の混合溶媒中、室温で約 2 週間、 $7\mu\text{A}$ の定電流で電解酸化することで行った。結晶は黒色の板状もしくは短冊状であるが、どちらも結晶構造に違いはない。電解質として Tetraphenyl phosphonium bromide を用いた場合にも同じ塩を得た。Tetrabutylammonium bromide を用いた場合には結晶性の低下が見られ、回折実験が行える単結晶は得られず構造は不明である。また $0.5 - 8\mu\text{A}$ の範囲で電流値を変化させても、電解酸化によってそれぞれ黒色の結晶が生じるが、結晶の外観は様々であり、個々の同定には至っていない。

単位格子中には結晶学的に独立な 5 つの Br_3^- が存在し、そのうちの 3 つは独立な 3 分子の ET と長軸を平行にして一緒に ac 面内に 2 次元の $[\text{ET}+\text{Br}_3^-]$ 層状構造を形成している。残りの 2 分子の Br_3^- は $[\text{ET}+\text{Br}_3^-]$ 層の間に配列している (Fig. 1)。

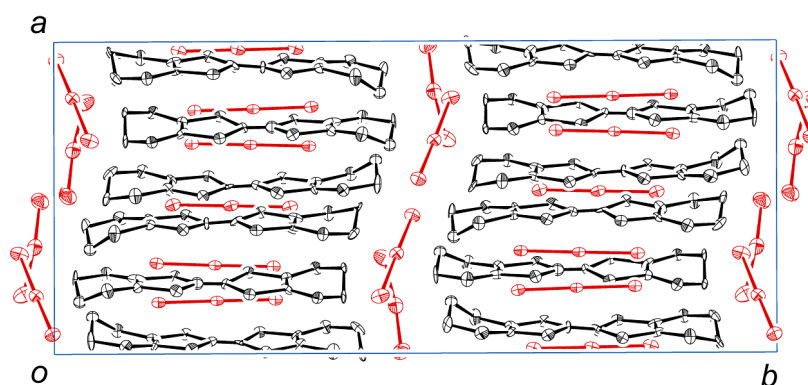


Fig. 1 $\text{ET}_3(\text{Br}_3)_5$ 塩の結晶構造

ac 面内における $[\text{ET}+\text{Br}_3^-]$ 層中での配列では Fig. 2 のように Br_3^- が各 ET 分子間に入り込んでおり、Br 原子と ET の S 原子との間には van der Waals 半径の和以内の接触が多数認められた (Fig. 3)。これにより ET 間の相互作用は一部阻害されており、ET 間の相互作用は全体的には ac 面内で 2 次元的に広がってはいるものの、ET 分子面に平行な方向の相互作用は存在しない。

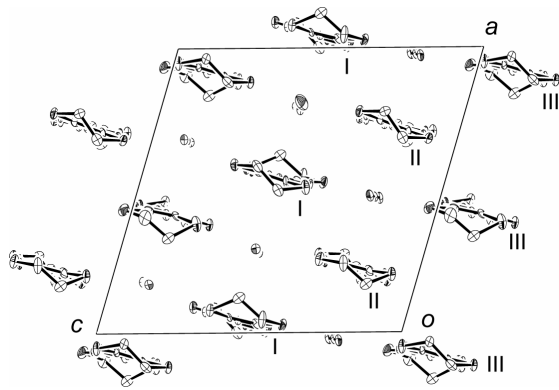


Fig. 2 ac 面内における ET および Br_3^- の配列

ET 分子の 4 本の結合長から電荷を見積もったところ、各結合長から算出された値には大きなばらつきがみられたが、電荷分離はみられず、それぞれの ET 分子が +1 以上の電荷をもつことが示唆された。

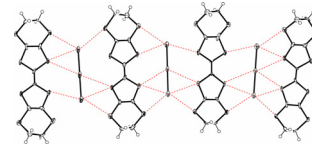


Fig. 3 ET の S 原子と Br 原子間の接触

伝導シート内では Br_3^- アニオンの存在により ET 間相互作用が一部阻害されているにもかかわらず、室温比抵抗値は比較的小さい値を示した。単結晶の比抵抗測定を $[001]$ と $[101]$ の 2 方向について行ったところ、 ac 面内で大きな異方性をもつことがわかった (Fig. 4)。 $[001]$ 方向では低温領域で金属的挙動から抵抗の上昇が起こるのに対し、ET 間相互作用が最大である $[101]$ 方向ではほとんどの温度領域で金属的なふるまいを保持した。

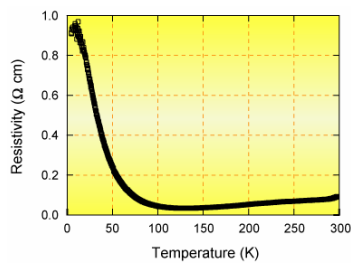


Fig. 4a $[001]$ 方向の比抵抗測定

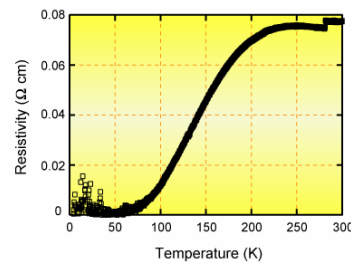


Fig. 4b $[101]$ 方向の比抵抗測定

この塩における ET 分子は高酸化状態にあり、HOMO の 1/6 だけが電子によって占められているため、伝導キャリアは電子であると考えられる。このことを支持する結果として、熱電能測定 (Fig. 5) から多数キャリアが電子であることが示唆された。また、Extended Hückel 計算を用い Tight-binding モデルにより求めた Fermi 面は電子とホールの両特性をもつことが示されている (Fig. 6)。

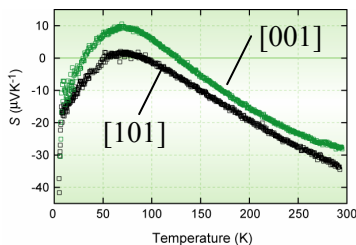


Fig. 5 熱電能測定

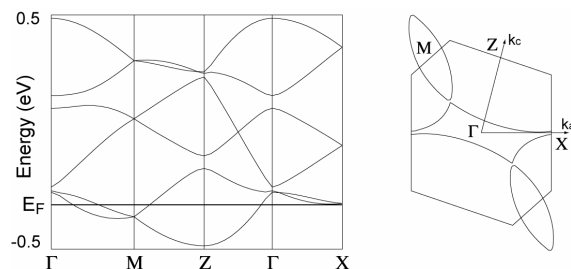


Fig. 6 Tight-binding モデルによる Fermi 面

磁化率は全温度領域で小さな正の一定値を示し、金属的な伝導度と矛盾しない。構造および物性の詳細について当日報告する。