

2P012

アルキルスルフォネート($C_nH_{2n+1}SO_3^-$)を有する分子性伝導体の構造と物性

(兵庫県立大院物質理¹、英国王立研究所²、Warwick 大³)

○ 塚 (佐藤) あかね¹、 塚 広樹¹、 山田順一¹、 中辻慎一¹、 Lee Martin²、 Scott Turner³、 Peter Day²

[序論]

今日までに作成されたドナー : アニオンからなる電荷移動錯体は、アニオンが I_3^- 、 $Au(CN)_2^-$ などの直線型アニオン; ClO_4^- 、 MX_4^- ($M= Fe^{3+}, Ga^{3+}, \dots$; $X=$ ハロゲン) などの四面体アニオン; PF_6^- 、 AsF_6^- などの八面体アニオン、など無機イオンであることが大多数である。一方、有機アニオンからなる錯体は少なく、 $(BEDT-TTF)_2CF_3SO_3^-$ [1]、 Γ' - $(BEDT-TTF)_2SF_3CH_2CF_2SO_3^-$ [2] ...などが挙げられるのみである。我々は、長鎖のアルキル基を持つ有機アニオンからなる超分子構造を持つ錯体の開発を目指しており、今回は、まずアルキル鎖の短いアニオンを用いて結晶作成条件の探索や結晶性の向上を目的に実験を行った。

[実験]

結晶作成は、市販の BEDT-TTF、 $C_nH_{2n+1}SO_3^- \cdot A$ ($n=1, A=K; n=2, 3, \dots, A=Na$) ならびに 18-crown-6 を、1, 2-ジクロロエタン中で電気分解法により行った。作成した単結晶については、室温で Rigaku-7R- QUANTUM-CCD を用いてデータを収集し、構造解析を行った。また、通常の四端子法で交流法により電気伝導度を、また SQUID により磁化率の温度依存性の測定を行った。

[結果と考察]

BEDT-TTF と $CH_3SO_3^-$ との塩からは、二種類の多形が見いだされた。1 つは、茶色の繊維状の結晶 (**1a**) であり、他方は、板状晶の $(BEDT-TTF)_3(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (**1b**) であった。**1a** は結晶性が悪く、結晶構造ならびに電気抵抗の温度依存性はあきらかにされなかった。しかしながら、結晶の晶状が類似していることから、Reference 1 で報告されたものと同じ物質であると考えている。**1a** については磁化率の測定が行われ、 $D : A = 2 : 1$ と仮定の下、全温度領域に対し Curie – Weiss 則でフィットしたところ、Curie 定数 = $0.374 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、Pauli 項 はほぼゼロであった。これにより、**1a** に伝導電子がほぼ存在せず、BEDT-TTF 2 分子に $s = 1/2$ スピンが 1 つ立っている

と予想される。**1b** は結晶がたいへん小さく、極少量しか得られなかったため、結晶構造のみ明らかにされた。**1b** は、ラマン分光法により BEDT-TTF 分子は約 0.5 価と 1 価に電荷分離していることが分かった。

BEDT-TTF と $C_2H_5SO_3^-$ 、ならびに $C_3H_7SO_3^-$ との塩からは $(BEDT-TTF)_2C_2H_5SO_3 \cdot H_2O$ (**2**) ならびに $(BEDT-TTF)_2C_3H_7SO_3 \cdot H_2O$ (**3**) が黒色針状晶として見いだされた。 $CH_3SO_3^-$ 塩で見られたような板状晶は今のところ見つかっていない。この 2 つの物質の結晶構造はともに同形であった。計算により求めたフェルミ面は、双方とも同様な形状を示した。**2** と **3** のアニオンシート内の構造も、どちらも大きな違いは見られなかった。水素結合はアニオンと H_2O の間には見られたが、アニオンとドナー間には見られなかった。**2** と **3** の電気抵抗の温度依存性は、結晶構造が互いに同形であるにもかかわらず、**2** は室温から半導体的 ($E_a = 0.08$ eV, $\rho_{RT} = 1.6 \times 10^4$ S cm⁻¹) であり、**3** は室温付近で金属的な挙動を示した (15 – 30 S cm⁻¹) (Fig. 1)。ラマン測定によると、**2** と **3** の BEDT-TTF の価数はいずれも、ほぼ 0.5 価であった。よって、構造的、価数的にも、この 2 つの物質の電気的性質の違いの理由は、今のところ明らかにされていない。磁化率の測定結果からは、**2** は全温度領域では Curie-Weiss 則にフィットできなかったが、低温領域では Curie 定数 (2 – 11 K) = 0.266 emu K mol⁻¹ であり、スピン濃度はおよそ 71 % だった。一方、**3** の低温領域 (2 – 10 K) での Curie-Weiss 則へのフィットでは、スピン濃度は 2 % 程度であり、pauli 項は 10×10^4 emu mol⁻¹ と高い値を示した。また、電気抵抗の温度依存性において、**2** では室温から 230 K 付近に、**3** では 230 – 60 K に渡り、冷却 – 昇温過程でヒステリシスが観測されたが、一方、磁化率の温度依存性には当該する温度領域に異常は見つからなかった。2 つの塩の電気抵抗の温度依存性の異常は、アニオン層の構造変化に伴って起こっている可能性もあるので、今後低温での構造解析を予定している。

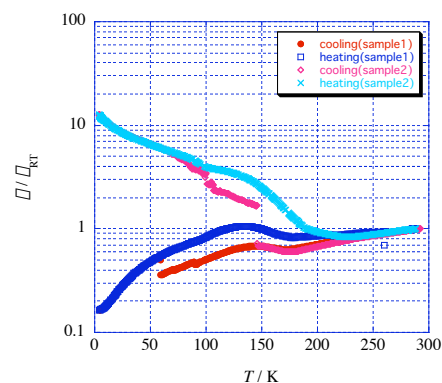


Fig. 1 $(BEDT-TTF)_2C_3H_7SO_3 \cdot H_2O$ (**3**) の電気抵抗の温度依存性

[参照論文]

1. D. Chasseau, D. Watkin, M. J. Rosseinsky, M. Kurmoo, D.R. Talham and P. Day, *Synth. Met.*, **24**, 117 (1988)
2. U. Geiser, J. A. Schlueter, H.H. Wang, A.M. Kini, J.M. Williams, p.p. Sche, H.I. Zakowicz, M.L. VanZile and J.D. Dudek, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9996 (1996)