

論文の内容の要旨

論文題目 Development of Novel Molecular Conductors with Tellurium-based Counter Ions
含テルルイオンを対イオンにもつ分子性導体の開発

氏名 藤原 雅大

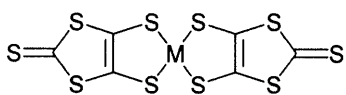
分子を構成成分とする電気伝導体「分子性導体」において、結晶構造(→分子配列)と分子の形式電荷(→バンドフィリング)を制御することは、“望んだ物性”を得るための最も重要な課題である。特にラジカル塩の形態をとる分子性導体では、電気伝導を担うラジカルイオンの配列・配向および形式電荷が、電気伝導には直接関与しない閉殻イオン(対イオン)の形状・寸法・電荷によって大きく影響を受けることが知られている。したがって、特徴ある対イオンの開拓は、分子性導体の結晶設計において重要な意味をもつ。

テルル(Te)は、価数によって配位構造が大きく変化することが知られている。一般に、2 価のときは低配位状態になり平面構造をとりやすく、4 価のときは高配位状態になり多彩な配位構造をとる。また、Te は硫黄のような「柔らかい」原子と”secondary bonding”と呼ばれる、特徴的な分子間相互作用を形成することでも知られている。本研究では、このような Te 原子の特性を分子性導体における分子配列・配向および形式電荷の制御に活かすため、新規のものも含めて種々の含 Te イオンを対イオンにもつ一連の分子性導体を合成し、その結晶構造と物性を検討した。

得られた新規分子性導体は、次に示す2つのカテゴリーに分類される。

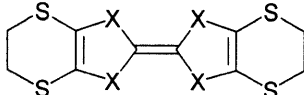
- i) 含 Te(IV)三角錐型カチオンと電子受容体(アクセプター)系の $M(\text{dmit})_2$
- ii) 含 Te(II)平面型ハライドアニオンと電子供与体(ドナー)系の TTF 誘導体

アクセプター系

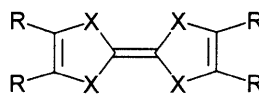


$M(\text{dmit})_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \dots \text{etc.}$)

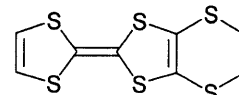
ドナー系



X = S: ET
X = Se: BETS



X = S, R = Me: TMTTF
X = Se, 2R = $-\text{C}_6\text{H}_5$: HMTSF



EDT-TTF

1) Te(IV)三角錐型カチオン系アニオンラジカル塩; $R_xR'_{3-x}Te[M(dmit)_2]_2$

この系の特徴は、含 Te 三角錐型カチオンと dmit 分子末端のチオケトンとの間の Te...S 接触 (Te の “secondary bonding”) が分子配列そして電子構造に大きな影響を与えていることにある。

<M = Pd> Pd(dmit)₂ アニオンラジカル塩では、一般に、Pd...Pd 接触により強く二量化した Pd(dmit)₂ 分子が積層して伝導層が形成されている。これまでよく研究されてきた四面体型カチオンの塩では、伝導層はすべて結晶学的に等価で、したがって、1種類のバンドしか存在しない場合が多かった。一方、対称性の低下した三角錐型トリアルキルテルロニウムを対イオンに用いると、すべての場合で単位格子内に ‘結晶学的に非等価な 2 つの伝導層’ をもつ構造が得られた (図1)。その結果、これらの塩は Fermi 面の形状やフィリングが異なる 2 種類のバンドが共存しているという特徴的な電子構造を示す。このような電子構造をもつ構造化学的な要因としては、

積層方向の異なる伝導層において Te...S 接触の様式が異なること (Me₃Te 塩の場合) と、Te...S 接触により分子末端のチオケトンどうしが近づけられることによって生じる伝導層間の相互作用 (Et₂MeTe 塩の場合) の 2 つが挙げられる。Te は、複数のチオケトンと相互作用しており、三角錐型に結合しているアルキル基まで含めると、配位数は 5 以上である。

Me₃Te 塩の比抵抗と静磁化率の温度依存性を図 2 に示す。常圧下での電気伝導は、かなり低温まで金属的挙動を示す。従来の Pd(dmit)₂ 塩は、その多くが、常圧下では、half-filled バンドをもつため、Mott 絶縁体であると考えられている。しかし、テルロニウム塩では 2 つのバンドが異なるフィリングをもつため、各バンドの占有状態が half-filled からずれて金属状態が安定化されたと考えられる。磁化率は、高温部で金属状態特有の Pauli 常磁性的挙動を示すが、電気抵抗が増大する温度域で急激に減少し、最低温度部では室温付近の値の約半分まで減少する。これは 2 種類ある Fermi 面の一方が電荷密度波 (CDW) により消失したことを示唆する。低温 X 線回折では CDW に伴う超格子は確認できなかったが、低温構造をもとにしたバンド計算は一方の Fermi 面がより 1 次元的になっていることを示しており、CDW の可能性を支持している。

表 1. $[R_xR'_{3-x}Te][M(dmit)_2]_2$ の特徴

対カチオン	Me ₃ Te	Et ₂ MeTe
Pd(dmit) ₂ の積層方向	立体交差	平行
Te...S 接触の数	2	3
Te の配位構造	三方両錐	歪んだ八面体
T_{M-I} / K	60	30

T_{M-I} : 金属-半導体転移温度

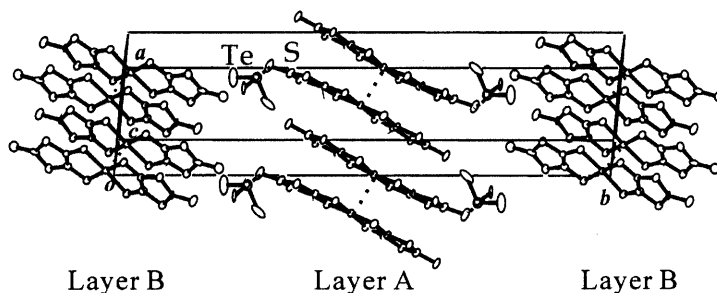


図 1. Me₃Te[Pd(dmit)₂]₂ の結晶構造

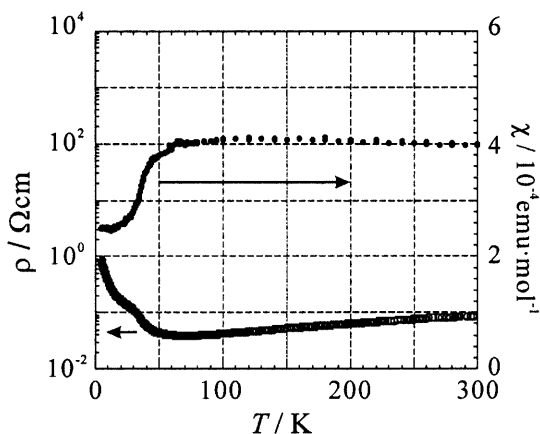


図 2. Me₃Te 塩の比抵抗と磁化率

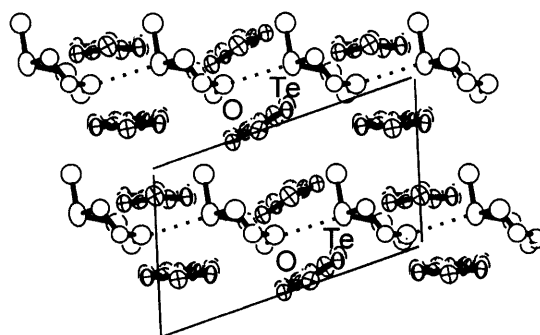


図 3. β -[MOT][Ni(dmit)₂]₂ の結晶構造

<M = Ni > Pd(dmit)₂ 塩と比較すると、Ni(dmit)₂ アニオンラジカル塩は、一般的に強い二量化を起こさずカチオンに依存して多彩な結晶構造を示す。テルロニウムを対イオンに用いて、現在までに5種類の塩を得た(表2)。すべての塩においてアニオンとカチオンとの間に複数の Te...S 接触が見られる。

β-MOT 塩では、Te...O 接触によりカチオンネットワーク構造が形成されている(図3)。単位格子は結晶学的に等価な伝導層を2枚含み、伝導層内では二量化した分子が'herring bone'配列をとり積層している。Te...S 接触はこの二量体を強める方向に働いていた。さらに、分子末端のチオケトンどうしが近づけられ、伝導層間に相互作用が生じている。この結果、縮退が解けて2種類のバンドをもつ。

[Me₃Te][Ni(dmit)₂]₂ は、結晶学的に独立な2枚の伝導層(A, B)をもち、それぞれ異なったNi(dmit)₂の積層方向および積層様式をとる(図4)。分子配列・分子間相互作用の違いがあることから、この塩でも Fermi 面の形状やフィリングが異なる2種類のバンドが共存している。α-MOT 塩では、Te...S 接触により結晶学的に独立な2枚の伝導層をもち、分子末端のチオケトンどうしが近づけられ、伝導層間に相互作用が生じるという、上記2種類の中間の状態にあることが示された。得られた塩の比抵抗の温度依存性を図5に示す。

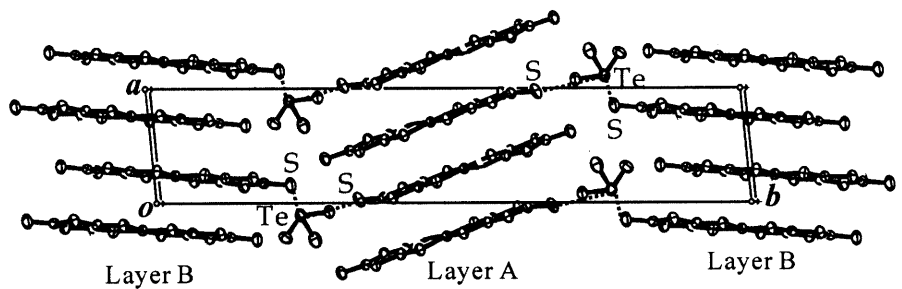


図4. [Me₃Te][Ni(dmit)₂]₂ 塩の結晶構造

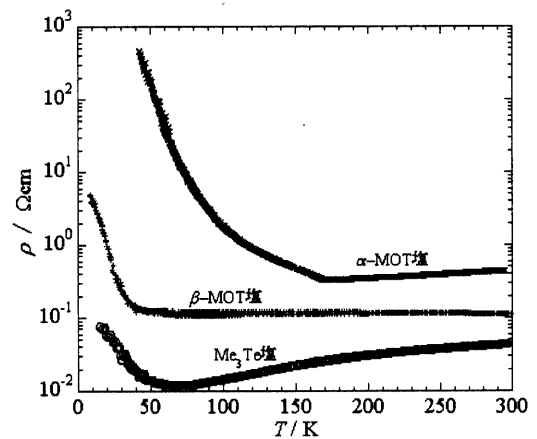
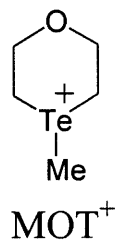


図5. Ni(dmit)₂ 塩の比抵抗の温度依存性

表2. 作成した Ni(dmit)₂ アニオンラジカル塩の特徴

組成式	[Me ₃ Te][Ni(dmit) ₂] ₂	[Me ₃ Te][Ni(dmit) ₂] ₃ acetone	α-[MOT][Ni(dmit) ₂] ₂	β-[MOT][Ni(dmit) ₂] ₂	γ-[MOT][Ni(dmit) ₂] ₂
Te...S 接触の数	3	4	2	3	3
Te の配位構造	歪んだ八面体	五方両錐	三方両錐	歪んだ五方両錐	歪んだ八面体
T _{M-I} /K	60-100	insulator	110	50	insulator



以上をまとめると、アクセプター系の M(dmit)₂(M = Ni, Pd)系において、対イオンとしてトリアルキルテルロニウムカチオンを用いると、カチオン-アニオン間に弱い相互作用(Te...S 接触)をもつ種々の結晶構造を得た。これらの Te...S 接触の存在により、同一結晶内に性格の異なった複数の Fermi 面が現われやすい。さらに、各バンドが異なるフィリングをもつとき(フィリングが half-filled からずれたとき)に高い電気伝導性の塩を与えることがわかった。

2) 含 Te(II)平面型ハライドアニオンを用いた TTF 誘導体カチオンラジカル塩

ドナー系分子性導体の結晶構造や形式電荷を制御する上で、シート型ネットワーク構造をもつ対イオンの有

効性が期待されている。カルコゲンハライドはこれまで、その結晶構造と結合形態について研究されてきており、それらの成果から、シート状のネットワーク構造を作りだすことが可能である。そこで、平面構造をとると思われるアニオン TeI_3^- を新たに合成し(図 6 上)、種々のドナー分子と定電流電気分解によりカチオンラジカル塩を作製した。溶媒に CH_2Cl_2 を用いた場合、 TeI_4^{2-} との塩が得られた(図 6 中央)。クロロベンゼンを用いた場合、結晶中では 2 分子のアニオンが会合してジアニオン $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ のテラス状シート型構造が形成された(図 6 下)。

Te(II)を含む TeI_4^{2-} 、 $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ イオンはともに平面構造をとり、これまでに 3 つの良導体と 3 つの絶縁体を得た。ドナー分子が積層し、電子構造を形成する際に固有の次元性を示すことが知られている。対イオンに Te(II)を含むアニオンを用いると、この次元性に依存して以下に示す 3 種類の特徴的な構造を示すことが分かった。

- 1) 次元性の高い場合(ET, BETS)、herring bone 型のドナー配列を与える。このときの、1 分子あたりの電荷は小さい(+2/5~+1/2)。
- 2) 次元性の低い場合(TMTTF, HMTSF)、1 次元鎖のドナー配列を与え、その鎖はアニオンにより遮断されている。このときの、1 分子あたりの電荷は+1 価でバンド絶縁体になる。
- 3) 中間の場合(EDT-TTF)、二量化したドナー分子が 2 次元的な相互作用をみせる。このときの、1 分子あたりの電荷は+1/2 価になる。

なかでも、1) の場合、ET と BETS の Te_2I_6 塩は同型で $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ イオンが I...I 接触によってチェッカー状に並んでシート型ネットワークを形成している。単位格子内にある結晶学的に独立な 3 つのドナー分子は アニオンの作るネットワーク構造に対応して並び、'herring bone' 配列をとる。 $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ イオンが形成するシート型ネットワークは固く、ドナー分子に関係なく、 150 \AA^2 の単位面積をもつテラス状の絶縁層をもっている。ET や BETS 分子が 2 次元配列をとった場合、1 分子あたりの占有面積は一般的に、 30 \AA^2 程度なので、アニオン層の単位面積あたり 5 個のドナー分子に対応することになる。アニオンは-2 の電荷をもつので、その結果、ドナーは 1 分子あたり $(2/5)^+$ という比較的珍しい形式電荷をもつ。バンド計算の結果、これらの塩は半金属の状態にあることが示唆された。以上のことから、アニオン面積の調整によってドナー分子の形式電荷が制御できていることを示している。

以上、本研究では、分子性導体において種々の含 Te イオンを対イオンとして利用し、Te の価数に対応した配位構造や特徴的な分子間相互作用が、結晶構造・電子構造や形式電荷に与える影響について、いくつかの支配要因を明らかにした。これらの知見は、分子配列・配向や形式電荷まで含めた結晶構造設計に有効なものである。

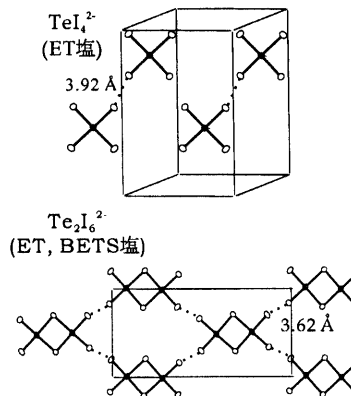
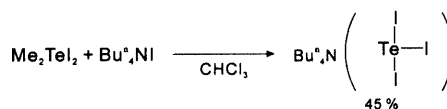


図 6. TeI_3^- の合成法(上)とラジカル塩中でのアニオン部の結晶構造(中、下)。

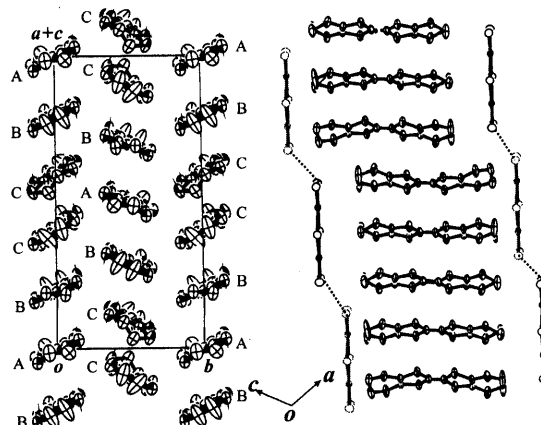


図 7. $(\text{ET})_5\text{Te}_2\text{I}_6$ の結晶構造。ET の分子配列(左)と side view(右)。