

# 電荷秩序絶縁体(TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>の構造と物性 Structure and Physical Property of Charge-ordered Insulator (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>

中野義明<sup>1,2,\*</sup>, 石川学<sup>2</sup>, 上中敬太<sup>1</sup>, 村上賢太郎<sup>1</sup>, 平原誉士<sup>1</sup>, 大塚晃弘<sup>1,2</sup>, 矢持秀起<sup>1,2</sup>,  
亮市幹大<sup>3</sup>, 春木理恵<sup>4</sup>, 熊井玲児<sup>4</sup>, 足立伸一<sup>4</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院理学研究科化学専攻, 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

<sup>2</sup>京都大学環境安全保健機構, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

<sup>3</sup>分子科学研究所, 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38 番地

<sup>4</sup>高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yoshiaki NAKANO<sup>1,2,\*</sup>, Manabu ISHIKAWA<sup>2</sup>, Keita UENAKA<sup>1</sup>, Kentaro MURAKAMI<sup>1</sup>,

Takashi HIRAHARA<sup>1</sup>, Akihiro OTSUKA<sup>1,2</sup>, Hideki YAMOCHI<sup>1,2</sup>, Mikio URUICHI<sup>3</sup>,

Rie HARUKI<sup>4</sup>, Reiji KUMAI<sup>4</sup>, and Shin-ichi ADACHI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University,

Kitashirakawa Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

<sup>2</sup>Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University,

Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

<sup>3</sup>Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

<sup>4</sup>Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,  
1-1 Oho, Tsukuba 305-0801, Japan

## 1 はじめに

電荷秩序状態にある有機導電体では、一般的に同一分子種の電荷が不均一になっており、それが長距離秩序を持った配列を形成している。このような物質に光や熱、圧力などの外部刺激を印加すると、導電性や磁性などの物性の顕著な変化、すなわち、スイッチング機能が発現する場合がある。この性質を利用することで応用の可能性が考えられるほか、その特異な電子物性そのものにも学術的な関心が向けられている。一方、その電荷配列を自在に制御する方法論は確立されていない。

そこで我々は、異なる電荷を有する異種分子間の配列を制御することにより、電荷配列の制御を試みてきた。本研究では、図 1 に示すような同じ TTF 骨格を持ちながら、異なる置換基を導入した TMTTF、

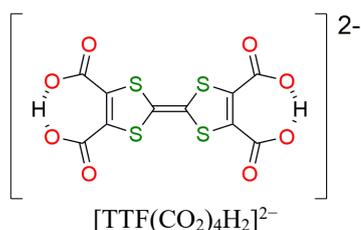
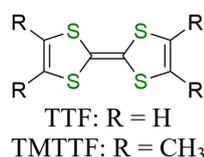


図 1 : TTF とその誘導体の分子構造。

および[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>を成分分子として、全分子種が TTF の誘導体で形成された (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (**1**) を作製し、その結晶構造と物性について検討した。

## 2 実験

X 線回折実験は不活性ガス気流下、30 K では 0.68887 Å (KEK, BL-8A)、他の温度では 0.71073 Å の波長の線源を用いて行った。250–297 K の電気抵抗率測定は定電圧二端子法によって行った。7–290 K のラマン分光測定では、分子の短軸および長軸方向に偏光した 633 nm のレーザー光 (63 μW) を試料表面に入射した。無配向試料に対する磁化率測定では、0.1 T の磁場を印加した。

## 3 結果および考察

TMTTF と [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> を含むアセトニトリル溶液から、電解結晶成長法により **1** の単結晶を得た。

X 線構造解析の結果、**1** の結晶は三斜晶系 P $\bar{1}$  となっており、図 2 に **1** における分子配列を示す。TMTTF と [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> は、TMTTF の 3 量体が [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> に挟まれるような形で、1 次元的な積層カラムを形成している。TMTTF の 3 量体中では、3 量体の中心の TMTTF (H サイトと呼ぶ) は分子半分が結晶学的に独立、3 量体の両端の TMTTF (W サイトと呼ぶ) は 1 分子が結晶学的に独立である。また、分子間の積層様式は TMTTF と [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> の間、TMTTF 同士の間ともに、ring-over-bond 型積層になっている。

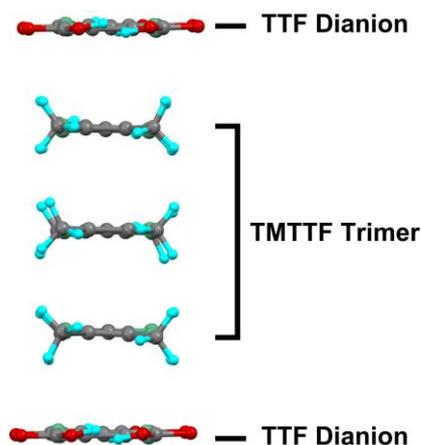


図 2 : 1 における分子配列。

1 の電子構造について調べるために隣接分子の HOMO-HOMO 間の重なり積分を計算したところ、300 K および 30 K の積層カラム内の重なり積分の値は  $6\sim 8 \times 10^{-3}$  であったのに対し、カラム間の値はこれより一桁以上小さかったことから、1 は積層方向での相互作用が大きい一次元的な強い電子系であることが示された。

分子積層方向に沿って 1 の電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、室温電気抵抗率は  $1.5 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$  であり、0.30 eV の活性化エネルギーを持つ半導体であった。また、1 の磁化率 (2–290 K) は、室温から温度低下に伴ってやや増大し、170 K 付近で極大値をとって減少し、50 K 付近で極小値をとって増大に転じた。磁化率の温度依存性を一重項–三重項モデルとキュリー不純物の和として解析すると、反強磁性的相互作用の大きさが  $J/k_B = -177(2) \text{ K}$ 、キュリー不純物の量は 2% であり、基底状態は非磁性となることが分かった。

この常磁性から非磁性への変化と分子の価数との関係を調べるため、X 線構造解析で観測された C=C 結合長、および 7–290 K で行ったラマン分光測定によって観測した C=C 伸縮振動のラマンシフトに基づき、TTF 骨格の価数を見積もったところ表 1 のようになった。

表 1 : [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] と TMTTF (W サイト、H サイト) の価数

T / K	[TTF(CO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ]	W サイト	H サイト
300	-0.1	+0.8	0.0
290	+0.04(1)	+0.98(7)	+0.03(3)
30	0.0	+0.7	+0.2
7	-0.04(1)	+0.66(7)	+0.66(7)

\*300 K、30 K は X 線構造解析により観測された C=C 結合長、290 K、7 K は C=C 伸縮振動のラマンシフトから分子の価数を見積もった。

X 線構造解析、ラマン分光ともに同じような結果となっており、[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] 分子は測定温度域において常に TTF 骨格は 0 価付近で、分子全体としてジ

アニオンになっているとみなせる。これに対し、TMTTF 分子は、室温付近では、W サイトが +1 価に近く、H サイトは 0 価に近いが、低温領域では全ての TMTTF の価数が均一になっていき、7 K において、+2/3 価であると考えられる。

#### 4 まとめ

今回、電解結晶成長法により TMTTF と [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> から成る全 TTF 型陽イオンラジカル塩 (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] (1) の合成に成功した。この塩は、TMTTF の 3 量体が [TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] に挟まれた形で 1 次元積層カラムを形成しており、室温では、…[TTF<sup>0</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>…TMTTF<sup>+</sup>…TMTTF<sup>0</sup>…TMTTF<sup>+</sup>…で示される電荷配列を持ち、TTF 骨格に着目すると電荷秩序状態になっている。温度を下げると、[TTF<sup>0</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> の価数は変わらないが、TMTTF の 3 量体において電荷分布が変化し、…[TTF<sup>0</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>…TMTTF<sup>2/3+</sup>…TMTTF<sup>2/3+</sup>…TMTTF<sup>2/3+</sup>…となることが分かった。この電荷分布の変化に伴って、磁化率は常磁性から非磁性へと変化していく、すなわち、TMTTF の 3 量体内の電荷分布の変化と磁性の変化が連動していることが分かった。今後、本研究をさらに発展させ、異なる電荷を有する異種分子間の配列を制御する方法論が確立できれば、電荷配列の制御、電荷配列の変化を伴う相転移物質の開発指針を導出できると期待される。

#### 謝辞

本研究の一部は、JSPS による新学術領域研究「 $\pi$  造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出」JP17H05153、基盤研究 (C) JP18K05260、基盤研究 (B) JP26288035 の助成を受けたものです。本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援により分子科学研究所で実施されたものです。本研究の一部は、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用して得られたものです。

#### 成果

1. “電荷秩序物質 (TMTTF)<sub>3</sub>[TTF(CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>] の相転移挙動”, ○平原 啓士, 村上 賢太朗, 上中 敬太, 石川 学, 大塚 晃弘, 中野 義明, 矢持 秀起, 春木 理恵, 熊井 玲児, 足立 伸一, 賣市 幹大, 第 12 回分子科学討論会 2018 福岡, 3D13
2. “Syntheses, Crystal Structures, and Physical Properties of Organic Conductors Composed of Halogen Bond Donors and Acceptors”, ○Y. Nakano, 7th International Symposium on  $\pi$ -System Figuration, P-32

\* nakano.yoshiaki.5x@kyoto-u.ac.jp