

# 分子性結晶における分子内自由度の放射光を用いた構造研究

## Structural Study of intramolecular degrees of freedom on molecular crystal.

名古屋大学工学研究科、分子科学研究所<sup>1</sup> 西堀英治、澤博、中村敏和<sup>1</sup>

複数の構成元素からなる分子は、分子内に振動や電子状態など様々な内部自由度、すなわち分子内自由度を持ち、その自由度の解明は分子性導体の物性理解にとって重要である。我々は、分子性導体の分子内自由度も含めた構造解明に基づく構造物性研究を放射光 X 線をプローブとして進めている。今回とくに I<sub>3</sub> カチオンの分子内自由度に注目して行った、分子性導体  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 及び CsI<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NI<sub>3</sub> (Tetramethylammonium tri-iodide:(TMA)I<sub>3</sub>)、((CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NI<sub>3</sub> (Tetra-n-butylammonium tri-iodide:(TBA)I<sub>3</sub>) の研究について報告する。

$\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> は 135K で金属-絶縁体転移を示し、低温相は電荷秩序状態となることが理論的[1]、実験的[2]に報告されている。本研究は分子内電子状態の観測を目指し SPring-8 の単結晶 X 線回折データを用いた電子密度解析を行った。

165K と 200K の高温金属相の構造解析から、転移温度に近い 165K では 200K と比較して B, C サイト分子間の電荷不均化の度合いが強まり、A(=A')サイトの価数が増加することが分かった。また、30K の電子密度解析から、4 つのサイトの BEDT-TTF 分子の価数が Rich-Poor の 2 種類に大別された電荷秩序構造を電子密度として観測した。さらに、I<sub>3</sub> 分子内で外側に電子が集まる電荷分布の偏りが観測された。

I<sub>3</sub> 分子は、結合長が中心の I 原子に対して対称的な I<sub>3</sub> の状態と I+I<sub>2</sub> の状態に近い非対称な状態をとることが出来、分子内の電荷分布に自由度がある。 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の電子物性を調べる上で I<sub>3</sub> 分子の電荷自由度を調べることは興味深い。そこで I<sub>3</sub> 分子を含みカチオンが単純で閉核となる CsI<sub>3</sub>、(TMA)I<sub>3</sub>、(TBA)I<sub>3</sub> の放射光粉末 X 線回折構造解析と Gaussian09 を用いた分子軌道計算を行った。

CsI<sub>3</sub> の I<sub>3</sub> 分子の I-I 間の結合長は、約 0.2Å 長さの異なった約 3.04Å と 2.84Å の 2 種類であった。CsI<sub>3</sub> における I<sub>3</sub> 分子は、非対称な形を持ちその形状はほとんど温度変化しないことがわかった。(TBA)I<sub>3</sub> では 2 種類の I<sub>3</sub> 分子が存在し、I-I 間の結合長は、約 2.93Å で形状はほぼ対称形であった。(TMA)I<sub>3</sub> には、308K、240K、220K に 3 つの相転移が存在する<sup>3</sup>。220K 以上の高温では、結晶学的に独立な I<sub>3</sub> 分子が 2 種類存在し、各々は中心の I 原子の位置に対称心を持つ対称型であった。213K 以下の低温で独立な I<sub>3</sub> 分子は 4 種類となり、この内 2 つは対称形、残りの 2 つは非対称形となった。非対称形の長短の結合長の差は約 0.2Å で CsI<sub>3</sub> と同じであった。このことは I<sub>3</sub> 分子の状態には、I<sub>3</sub> の対称形と I+I<sub>2</sub> の非対称形の 2 種類のみが存在し、中間的な状態は存在しないことを意味している。分子軌道計算から両端 I 原子に、対称形ではそれぞれ -0.46e、0.2Å 長さのずれた非対称形の場合には -0.42e と -0.5e の電荷が集中していた。この結果は、観測した電荷分布と整合している。

$\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の金属相(200K)と絶縁相(30K)における I<sub>3</sub> 分子はどちらも対称形であり結合長の中心 I 原子からの差も最大で 0.006 Å しか変わらない。このことは  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の I<sub>3</sub> 分子は I<sub>3</sub> 型であり、その電子状態は転移にともなってほぼ変化していないことが分かった。

[1]H. Kino and H. Fukuyama:JPSJ.64(1995)1877., H. Seo:JPSJ. 69(2000)805.

[2]Y. Takano et.al.:Synth. Met. 120 (2001) 1081 ., T. Kakiuchi et al:JPSJ. 76(2007)113702.

[3] H. Ishigami *et al.*, J. Korean Phys. Soc. **42**, S1237-S1239 (2002).

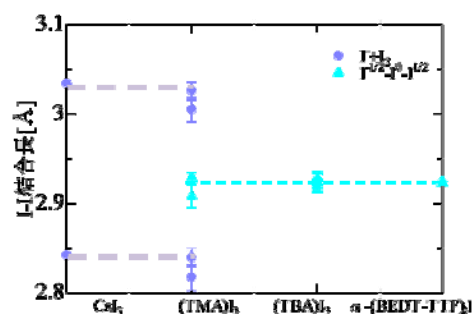


図1 100KにおけるI-I結合長