

(Z= N, P, As, Sb)の構造物性

理化学研究所, 科学技術振興機構

中尾朗子, 田嶋陽子, 加藤礼三

Structural and Electrical Properties of New Molecular Conductors

 $\text{EtMe}_3\text{Z} [\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (Z=N, P, As, Sb)

RIKEN, JST-CREST

Akiko NAKAO, Akiko TAJIMA, Reizo KATO

$\text{Pd}(\text{dmit})_2$ アニオンラジカル塩は、種々の対カチオンに対応して多様な物性を示すことが知られている。今回我々は、四面体型閉殻カチオン EtMe_3Z^+ (Z=N, P, As, Sb)を対カチオンとする5つの新規分子性導体 $\text{EtMe}_3\text{Z}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ を得たので、その結晶構造、電子構造および電気抵抗測定の結果について報告する。

いずれの結晶構造も、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ アニオンの2量体から成る2次元伝導層をもち、2量体は準三角格子を形成している。室温では、 EtMe_3Z (Z=As, Sb)塩は、 β' - Me_4Z , $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Z}$ (Z=N, P, As, Sb)塩と、 EtMe_3P ($\text{P}\bar{1}$)塩は $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{N}$ 塩と同形である。 EtMe_3N , EtMe_3P 塩は、 $\text{P}2_1/m$ に属し単位格子は結晶学的に等価な2つの伝導層を含む。いずれの塩も伝導層間に存在するカチオンは2つの配向を伴う乱れをもつ。また、 EtMe_3Z (Z=N, P($\text{P}\bar{1}$), As)塩の低温構造では、カチオンの乱れはなくなり結晶学的に等価であったアニオン層は非等価になるという構造相転移を起こし、電気抵抗測定でも anomaly を示す。いずれの塩も、常圧下ではモット絶縁体であり非金属的である。

Table Crystallographic data in $\text{EtMe}_3\text{Z}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (Z=N, P, As, Sb)

Cation Temperature	EtMe_3N		EtMe_3P		EtMe_3P		EtMe_3As		EtMe_3Sb
	RT	10K	RT	RT	10K	RT	150K	RT	
Space group	$\text{P}2_1/m$	$\text{P}2_1/a$	$\text{P}2_1/m$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}1$	$\text{C}2/c$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{C}2/c$	
$a / \text{\AA}$	6.2650(4)	12.3740(7)	6.3960(3)	7.7810(5)	7.6960(8)	14.4690(6)	6.3330(3)	14.5220(5)	
$b / \text{\AA}$	36.520(2)	36.283(2)	36.691(1)	18.621(1)	12.235(2)	6.3790(3)	7.7930(4)	6.4080(2)	
$c / \text{\AA}$	7.7340(5)	7.6000(4)	7.9290(3)	6.3220(4)	18.543(3)	37.328(2)	37.267(2)	37.302(1)	
$\alpha / ^\circ$				97.246(5)	93.715(8)		96.164(3)		
$\beta / ^\circ$	108.932(4)	114.302(2)	114.302(2)	109.761(4)	96.703(9)	96.987(4)	90.982(4)	97.365(3)	
$\gamma / ^\circ$				84.194(4)	106.657(8)		113.079(3)		
$V / \text{\AA}^3$	1673.8(2)	3231.7(3)	1695.9(1)	853.5(1)	1652.4(4)	3419.7(3)	1678.7(1)	3442.6(2)	
Z	2	4	2	1	2	4	2	4	