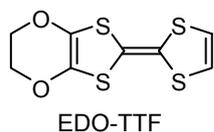


(EDO-TTF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb)の金属-絶縁体転移における

## アニオンサイズ効果

(京大低物セ<sup>1</sup>, 科技機構 ERATO<sup>2</sup>, 京大院理<sup>3</sup>) ○中野 義明<sup>1</sup>, 矢持 秀起<sup>1,2</sup>, 斎藤 軍治<sup>1,3</sup>

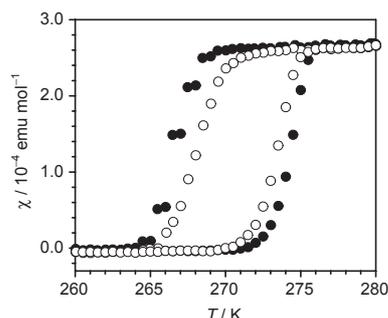
**【序】** (EDO-TTF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P (1), As (2), Sb (3)) は同形構造を持ち、ヒステリシスを伴った金属-絶縁体転移を示す。高温相ではすべてのドナー分子が+0.5 価に帯電し平面的構造を保っている。充填様式としては、ほぼ均一な積層カラム構造が形成されている。低温相では平面的な分子(F)と湾曲した分子(B)が半数ずつ存在し、それらが[B, F, F, B]という4量体を形成している。これに対応して、各分子が[0, +1, +1, 0]の電荷を持つ電荷秩序状態となっている。また、高温相で見られる陰イオンの回転ディスオーダーが、低温相では部分的に抑制されている。すなわち、この転移ではパイエルス転移、電荷秩序化転移、アニオン秩序化転移が同時に起きている[1]。さらに、**1** では超高速・高効率の光誘起相転移が報告されており、この系における強い電子-格子(振電)相互作用の存在が指摘されている[2]。



以前我々は(EDO-TTF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> の転移機構の解明、転移温度の制御を目的として、アニオンのサイズ効果を検討し、PF<sub>6</sub> < AsF<sub>6</sub> < SbF<sub>6</sub> の順にアニオンサイズが大きくなるほど転移温度が低くなることを報告した[3]。今回は、アニオンが構造に与える影響を系統的に調べ、転移温度およびヒステリシス幅との関係を検討した。

**【結果と考察】** これらの塩については、転移温度をよぎる温度変化により、結晶が割れることが多い。昇温・降温を繰り返しながら磁化率の測定を行ったところ、2 サイクル目以降は主に降温過程の転移温度( $T_{MI\downarrow}$ )が高温側にシフトし、数サイクル後にはある一定のヒステリシス幅

( $\Delta T_{MI}$ )を示した(Fig. 1)。このことは、高温相から低温相へ転移する際の過冷却状態が結晶の粒度・欠陥・不整などの影響を受けやすいことを意味していると考えられる。それぞれの塩の降温過程、昇温過程( $T_{MI\uparrow}$ )、およびその平均の転移温度( $T_{MI}$ )とヒステリシス幅を Table 1 に示す。1 サイクル目と6 サイクル目のどちらを比較してもアニオンサイズが大きいくほど、 $T_{MI}$  が低く、 $\Delta T_{MI}$  が大きいことが分かった。



**Fig. 1**  $\chi$ - $T$  plot of **2** for the first (●) and sixth (○) thermal hysteresis loop, respectively.

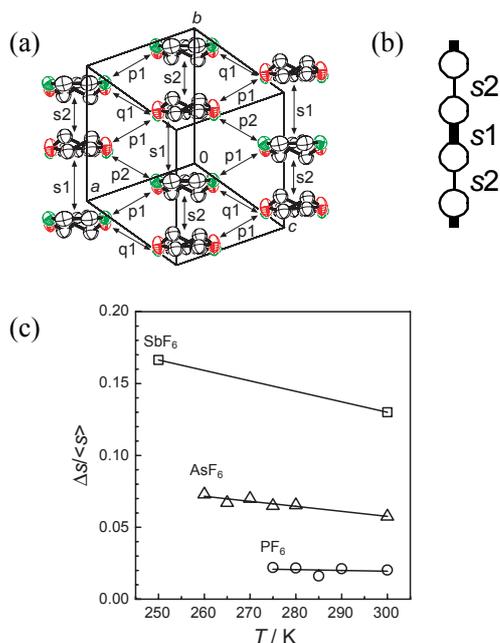
**Table 1** Transition temperatures (K) of (EDO-TTF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>

	cycle#	$T_{MI\downarrow}$	$T_{MI\uparrow}$	$T_{MI}^a$	$\Delta T_{MI}^b$
<b>1</b>	1	276.7	279.2	278.0	2.5
	6	278.5	279.5	279.0	1.0
<b>2</b>	1	266.5	274.5	270.5	8.0
	6	268.0	273.5	270.8	5.5
<b>3</b>	1	229	251	240	22
	6	235	249	242	14

$$^a T_{MI} = (T_{MI\downarrow} + T_{MI\uparrow})/2. \quad ^b \Delta T_{MI} = T_{MI\uparrow} - T_{MI\downarrow}.$$

高温相におけるドナーの分子配列を Fig. 2(a) に示す。高温相における積層方向の2量化の程度を2量体内と2量体間の分子間重なり積分を用い、 $\Delta s / \langle s \rangle = 2(|s_1| - |s_2|) / (|s_1| + |s_2|)$  で評価すると[4]、その値は Fig. 2(b)のような温度依存性を示した。2量化の程度自体は3つの塩ともに小さいものであるが、アニオンサイズが大きくなるほど2量化が強くなり、温度低下に伴ってやや2

量化が強まることが分かった。

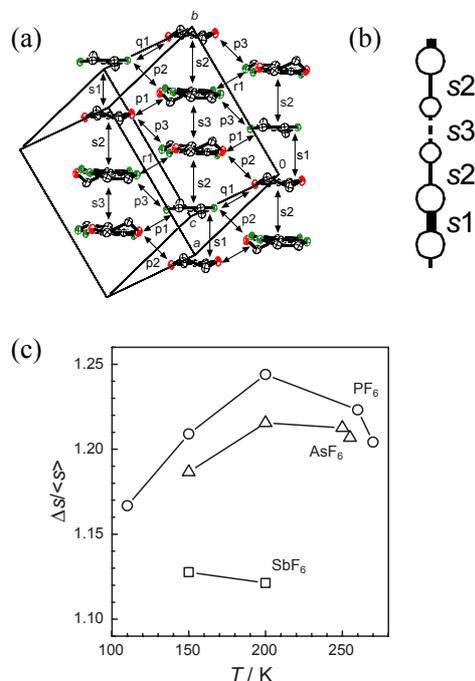


**Fig. 2** (a) Donor arrangement of **1** at 300 K. (b) Schematic drawing of charge and bond pattern. (c) Temperature dependence of the degree of dimerization for **1** (○), **2** (△), and **3** (□), respectively.

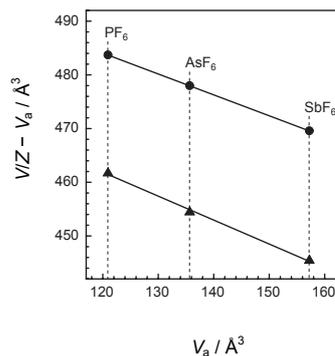
低温相におけるドナーの分子配列を Fig. 3(a) に示す。4 量化の程度を  $\Delta s / \langle s \rangle = 4(|s1| - |s3|) / (|s1| + 2|s2| + |s3|)$  の値で評価すると、この値は  $3 < 2 < 1$  の順で大きくなっていることが分かった(Fig. 3(c))。すなわち最もアニオンサイズの大きな SbF<sub>6</sub> 塩において、高温相における 2 量化が強く、低温相における 4 量化が弱い。

次に、結晶中でドナー分子が形成する空隙にいかにかアニオンが隙間無く充填しているか(適合度)を見積もるため、まず 150 K での結晶構造からアニオンの体積( $V_a$ )を見積もった。これを用いて(EDO-TTF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> 1 組成式あたりの格子体積とアニオンの体積の差( $V/Z - V_a$ )の関係を調べた(Fig. 4)。それぞれの塩におけるドナー分子の占める体積が同じであるとする、 $V/Z - V_a$  は結晶格子中の空隙の体積の指標と考えられる。300 K(高温相)においても 150 K(低温相)においても、アニオンサイズが大きいほど空隙の体積が小さくなっている。いずれの温度においても、より空隙の体積が小さい **3** では、より分子間相互作用が強くなっているものと考えられる。

アニオンサイズを変化させることで高温相での 2 量化、低温相での 4 量化の程度、および空隙の体積が系統的に変化することが分かった。当日はこれらのパラメータと転移温度( $T_{MI}$ )、ヒステリシス幅( $\Delta T_{MI}$ )との関係を議論する。



**Fig. 3** (a) Donor arrangement of **1** at 110 K. (b) Schematic drawing of charge and bond pattern. (c) Temperature dependence of the degree of tetramerization for **1** (○), **2** (△), and **3** (□), respectively.



**Fig. 4** Plot of  $(V/Z - V_a)$  versus  $V_a$  at 300 K (●) and 150 K (▲), respectively.

#### 【参考文献】

- [1] A. Ota *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2600.
- [2] M. Chollet *et al.*, *Science*, **2005**, 307, 86.
- [3] 添田ら, 分子構造総合討論会 2004, 4P003.
- [4] Y. Nogami *et al.*, *J. Phys. IV France*, **2005**, 131, 39.