

2P008

EDO-TTF と MeEDO-TTF を含む混合ラジカルカチオン塩の構造と物性

(¹京大低物セ, ²京大 iCeMS, ³ 科技機構 ERATO, ⁴ 京大院理)

○村田 剛志^{1,2}・邵 向峰^{1,3}・矢持 秀起^{1,3}・齋藤 軍治^{1,4}・田中 耕一郎^{2,4}

【序】 エチレンジオキシ-TTF (EDO-TTF) とその誘導体は、比較的小さな π 電子系と柔軟な分子構造を持ち、特異な相転移現象を示すラジカルカチオン塩を与える。(EDO-TTF)₂PF₆は室温

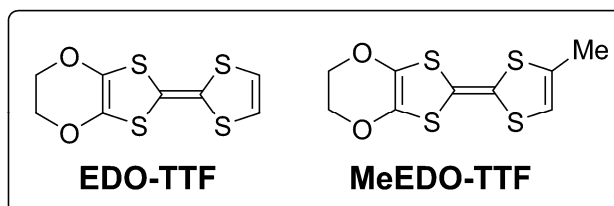
直下 (279 K) で、パイエルス転移、電荷秩序化、対成分の秩序-無秩序転移の3つの機構が協同する金属-絶縁体転移を起こす [1]。また、この錯体は超高速・高効率の光誘起絶縁体-金属転移を示し [2]、強い電子-格子 (振電) 相互作用の存在が指摘されている。EDO-TTF のビニル基をモノメチル化した誘導体 MeEDO-TTF [3] は (MeEDO-TTF)₂PF₆ で表される3種類の多形を与える。その一つは室温直上 (303 K) で、電荷分離状態の変化に基づく半導体-半導体相転移を示す [4]。

EDO-TTF と MeEDO-TTF は分子の形や生成するカチオンラジカル塩の性質が全く異なるにもかかわらず、両分子を含む混合塩 (Me_xEDO-TTF)₂PF₆ (0 < x < 1) を作製することができた。本発表では、この混合ラジカルカチオン塩の構造や物性について報告する。

【実験】 (Me_xEDO-TTF)₂PF₆ は、EDO-TTF と MeEDO-TTF をモル比 1 : 1 で EtOH に溶解し、(Bu₄N)PF₆ を支持電解質として電解酸化することで黒色板状晶として得られた。生成した錯体中でのドナー成分の混合比は EI-MS で見積もり、x ~ 0.5 と錯体作製時の混合比に近い値になった。電気伝導度測定は単結晶を用いて、四端子法により行った。結晶構造解析は、電気伝導度測定に使った結晶の一部を用いて行った。

結晶学データ (300 K) : 三斜晶系, $P\bar{1}$, $a = 7.286(1)$, $b = 7.355(2)$, $c = 12.258(3)$ Å, $\alpha = 93.91(1)$, $\beta = 75.50(1)$, $\gamma = 96.69(1)^\circ$, $V = 631.1(2)$ Å³, $Z = 1$, $R_1 = 0.082$, GOF = 1.040.

【結果】 (Me_xEDO-TTF)₂PF₆ は (EDO-TTF)₂PF₆ と同形構造を持ち、ドナー分子は積層カラムを形成していた。また、カラム間には硫黄原子同士の相互作用があり、擬一次元的な電子構造を有していた (図 1)。カラム内ではドナー分子が head-to-tail 型の積層をしているが、メチル基の配列に秩序は見られなかった (図 1a)。



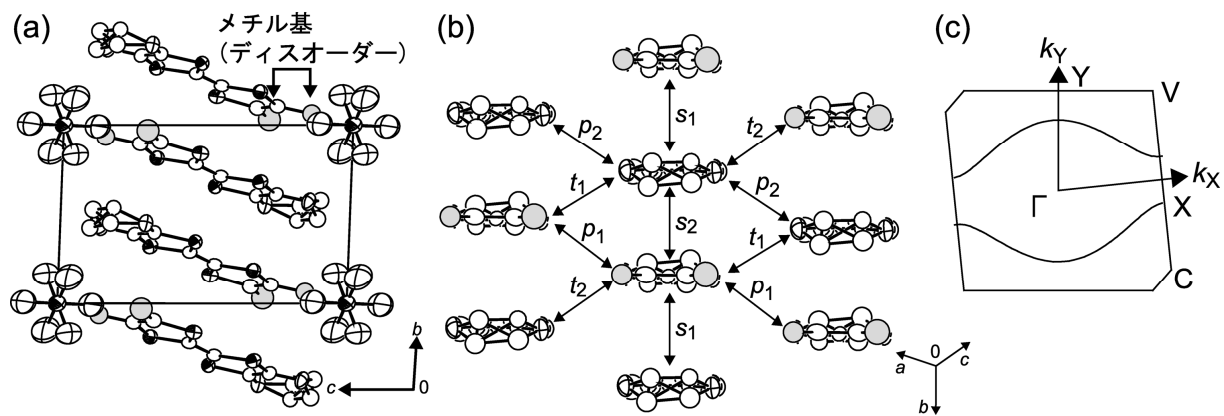


図 1. (a) $(\text{Me}_x\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の 300 K での結晶構造の a 軸投影図。(b) ドナー分子の配列。重なり積分: $s_1 = 28.72$, $s_2 = 25.26$, $t_1 = 0.81$, $t_2 = 2.29$, $p_1 = -5.43$, $p_2 = -5.43 \times 10^{-3}$ 。(c) フェルミ面

この錯体は室温伝導度が 48 S cm^{-1} で室温付近では弱い金属的な性質を示した。温度を下げていくと 226 K で転移を起こし、半導体的 (活性化エネルギー = 約 40 meV) な挙動を示した (図 2)。また、結晶ごとにドナー分子の混合比がわずかに異なり ($x = 0.48\text{--}0.55$)、伝導挙動にはサンプル依存性があった。室温伝導度は $50\text{--}200 \text{ S cm}^{-1}$ 、転移温度は 210–240 K の幅があった。いずれの場合も、転移温度は $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の 279 K と比べると大きく低温側にシフトしていた。

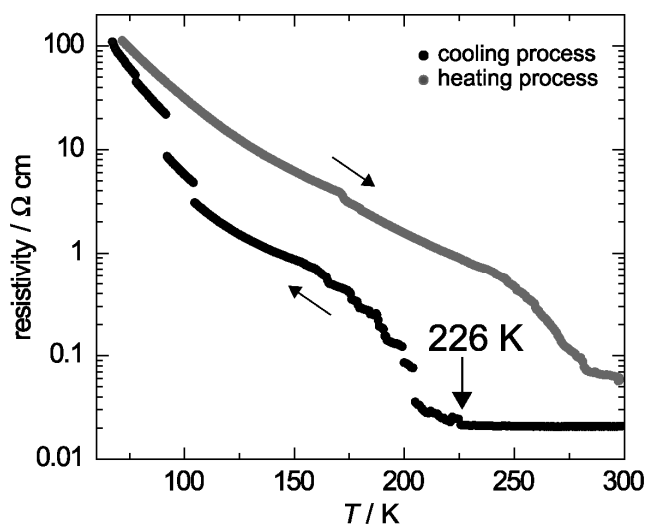


図 2. $(\text{Me}_x\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の比抵抗 ($//b$) の温度依存性。(結晶構造解析と同じサンプルを用いた)

一方、結晶構造解析や多数の結晶を同時に用いて測定した磁化率測定では、この相転移前後での変化は観測されなかった。

参考文献

- [1] A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2600. [2] M. Collet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, S. Koshihara, *Science* **2005**, *307*, 86. [3] X. F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, A. D. Dubrovsky, A. Otsuka, T. Murata, Y. Yoshida, G. Saito, S. Koshihara, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2131. [4] 邵 向峰・矢持 秀起・中野 義明・吉田 幸大・坂田 雅文・前里 光彦・村田 剛志・齋藤 軍治・腰原 伸也, 分子科学討論会 2007, 3A13.