

(DMEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の構造と物性

(東工大院理工)○白旗崇・川本正・白鳥啓太・大澤辰彦・森健彦

【序】エチレンジオキシ基を有するドナー分子(図1)は有機溶媒に対する溶解性の高さや CH...O 型水素結合の形成など優れた性質を有する。最近、エチレンジオキシ基を有するテトラセナフルバレン(TSeF)誘導体 DMEDO-TSeF を成分とする擬一次元金属(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>X (X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>)や、常圧有機超伝導体 κ-(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>](Solvent) (Solvent = cyclic ether)が報告されている。<sup>[1]</sup> 一方、テトラチアフルバレン(TTF)誘導体 EDO-TTF の PF<sub>6</sub> 塩において巨大な光誘起相転移が報告されており、酸素原子を有するドナー分子が注目されている。<sup>[2]</sup> しかしながら酸素原子を有するドナー分子の合成は難易度が高く、詳細な物性研究がなされていないケースが多い。表題物質である(DMEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は 130 K 付近で一次の構造相転移を示すことが Fabre らによって報告されているが、室温の構造、転移後の構造、伝導挙動の詳細は明らかにされていない。<sup>[3]</sup> 本研究ではこの物質の 130 K における相転移を調べる目的で結晶構造と伝導挙動を調べ、室温の構造が(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> 類似の構造であり、130 K の転移が一次の金属-金属転移であることを明らかにした。さらに、50 K において金属-絶縁体転移を示すことを明らかにしたのでこの転移についても報告する。

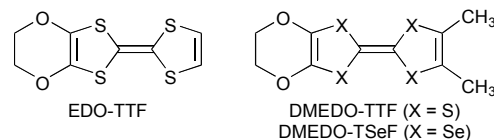


図1 エチレンジオキシ基を有するドナー分子

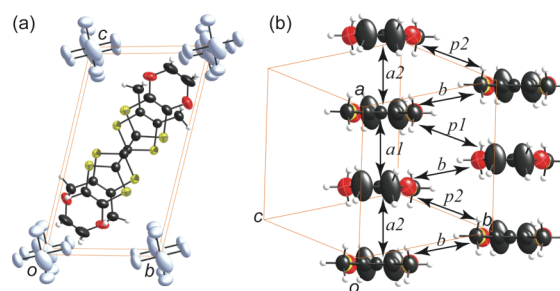
【実験】DMEDO-TTF の合成は文献[3a]の方法で行った。(DMEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の単結晶は DMEDO-TTF と TBA·PF<sub>6</sub> をクロロベンゼン、THF またはエタノール中で電気分解することにより作製した。いずれの場合も黒色の針状晶が得られるが、クロロベンゼン中で作製した結晶の質がもともと良いため、この結晶を用いて結晶構造解析と電気伝導度・磁化率の測定を行った。

【結果と考察】(DMEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の室温および 150 K における結晶パラメータを表1に示す。この塩の構造は(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub><sup>[2a]</sup> とほぼ同型であり、(TMTSF)<sub>2</sub>X<sup>[4]</sup> 類似の構造である(図2a)。ドナー分子は head-to-tail で a 軸方向に積層し、ab 面に伝導シートを形成している(図2b)。ドナー分子末端のエチレン炭素は室温ではディスオーダーしているが、150 K ではオーダーしている。一方、PF<sub>6</sub> アニオンのリン原子は格子点に存在し、フッ素原子は室温からすでにオーダーしている。室温で PF<sub>6</sub> アニオンのフッ素原子がディスオーダーしている(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> と比較してこの点が異なっている。

表1 (DMEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の結晶パラメータ

T / K	293	150
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	$P\bar{1}$ (#2)	$P\bar{1}$ (#2)
a / Å	7.117(1)	6.9526(8)
b / Å	7.657(2)	7.612(1)
c / Å	13.517(3)	13.445(2)
α / °	74.82(2)	74.56(1)
β / °	80.55(2)	80.66(1)
γ / °	77.77(2)	81.18(1)
V / Å <sup>3</sup>	690.1(2)	672.2(2)
R <sub>1</sub> ; R <sub>w</sub> <sup>a)</sup>	0.0637; 0.1800	0.0530; 0.1557

a)  $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ;  $R_w = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$ .

図2 (DMEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の結晶構造(293K). (a) a 軸投影図; (b) ドナー分子配列.

る。転移後の構造を調べる目的で 150 K 以下の構造解析も試みたが、転移点で結晶が崩壊するため低温相の構造は明らかにできていない。室温の結晶構造解析に基づいて強結合近似法により計算したこの物質のバンド構造とフェルミ面から(図3)、この物質が積層方向に一次元的な電子系を有することが明らかになった。

図4に伝導シートに平行および垂直方向に測定し

た比抵抗の温度依存性を示す。伝導シートに対し平行に測定した場合室温から金属的な挙動を示すが、伝導シートに対し垂直に測定した場合半導体的な振る舞いを示す。同様の現象は (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> で報告されており、<sup>[5]</sup> この物質がバンド計算の結果通り強い一次元性を有することを示している。いずれの方向でも約 130 K で抵抗の飛びを伴った急激な転移がみられ、転移温度以下でも金属的な挙動は保持されるが、約 50 K で金属-絶縁体転移を示す。130 K 付近の転移は温度履歴(130-195 K)があり、また冷却速度に依存した過冷却がみられることから一次の金属-金属転移であると考えられる。130 K 付近の転移およびこの物質の基底状態を調べるため無配向試料について SQUID による磁化率の測定を行った(図5)。室温の磁化率は  $3.6 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  であり、一般的な一次元系有機導体のパウリ常磁性として妥当な値である。磁化率は温度の低下に伴い徐々に減少するが、142 K から上昇し 130 K で極大になりその後パウリ常磁性的な振る舞いを示す。抵抗測定と同じように磁化率でも温度履歴が観測され温度範囲(130-195 K)もよく一致している。一方、金属-絶縁体転移温度 50 K では磁化率の減少がみられ、この物質の基底状態は非磁性の絶縁相であることが明らかになった。当日は ESR の結果についても報告する。

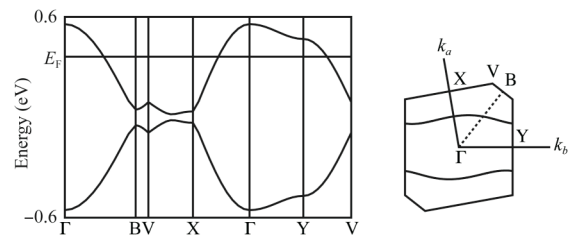


図3 (DMEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のバンド構造およびフェルミ面 (293 K). 重なり積分値( $\times 10^{-3}$ ):  $a1 = 25.28$ ,  $a2 = 25.96$ ,  $b = -0.05$ ,  $p1 = 4.21$ ,  $p2 = 1.38$ .

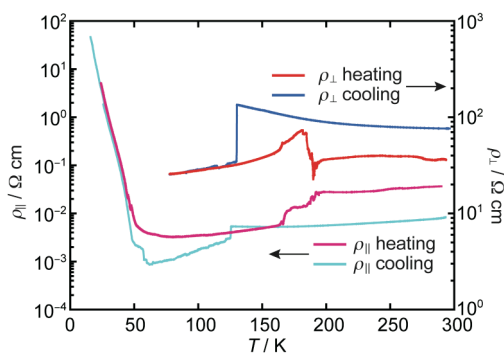


図4 (DMEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の比抵抗の温度依存性。

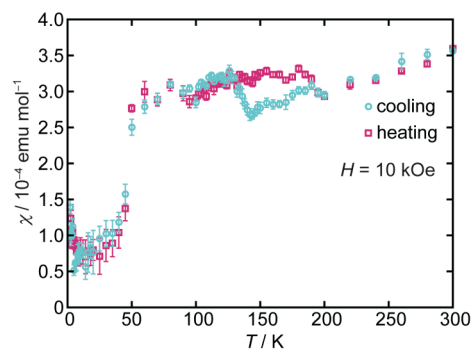


図5 (DMEDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の磁化率の温度依存性。

【謝辞】 SQUID による磁化率測定を行うにあたりお世話になりました東京工業大学大学院理工学研究科の高井和之博士、榎敏明教授に感謝申し上げます。

#### 【参考文献】

- [1] a) Shirahata, T. *et al. J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4399; b) Shirahata, T. *et al. Chem. Commun.* **2006**, 1592; c) Shirahata, T. *et al. Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7619.
- [2] a) Chollet, M. *et al. Science* **2005**, *307*, 86; b) Ota, A. *et al. J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2600.
- [3] a) Fabre, J. M. *et al. Synth. Met.* **1993**, *60*, 295; b) Fabre, J. M. *et al. Synth. Met.* **1995**, *70*, 1127.
- [4] Bechgaard, K. *et al. Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1119.
- [5] Moser, J. *et al. Eur. Phys. J. B.* **1998**, *1*, 39.