

(DMEDO-EBDT)₂PF₆の金属-絶縁体転移(愛媛大院理工¹, 京大低物セ²)○白旗 崇¹, 森川 徹¹, 宮本 久一¹, 中野 義明², 矢持 秀起², 御崎 洋二¹

【序】最近、エチレンジオキシ基を有するテトラチアフルバレン(TTF)誘導体 EDO-TTF の PF₆ 塩において、超高速かつ巨大な光誘起相転移が報告されている^[1a]。この光誘起相転移では(EDO-TTF)₂PF₆における電荷秩序、パイエルス、アニオン秩序などの多重不安定性に基づく金属-絶縁体転移が重要な役割を果たしている^[1b]。このような多重不安定性に基づく相転移物質の探索を目指し、京大グループを中心に EDO-TTF のビニル水素の重水素置換体(EDO-TTF-d₂)やモノメチル体(MeEDO-TTF)の合成とそのカチオンラジカル塩の物性について研究されてきた(図1)^[2]。また、昨年の分子科学討論会において東工大・森グループとの共同研究により、(DMEDO-TTF)₂PF₆の金属-絶縁体転移について報告している^[3]。一方、愛媛大グループを中心に EDO-TTF のビニルログ拡張系ドナーEDO-EBDT 誘導体(図 1)の研究が進められている。表題物質である(DMEDO-EBDT)₂PF₆は 185 K 付近で金属-絶縁体転移を示すことが知られているが、そのメカニズムは明らかにされていない^[4]。本研究ではこの物質の 185 K における相転移のメカニズムを調べる目的で、低温結晶構造解析を行い各温度領域におけるドナー層中での電荷配列様式を推定したので報告する。

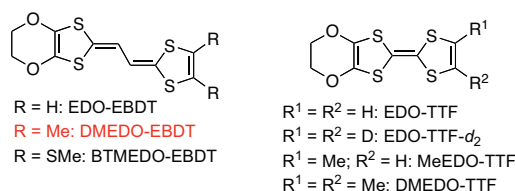


図1 EDO-EBDT, EDO-TTF 誘導体の構造

【実験】(DMEDO-EBDT)₂PF₆の単結晶は DMEDO-EBDT と TBA·PF₆ をエタノール中、5 °C で電気分解することにより作製した。黒色の細長い板状晶および緑色のブロック状晶が得られるが、黒色の細長い板状晶が標題物質の(DMEDO-EBDT)₂PF₆であり、緑色のブロック状晶はX線結晶構造解析の結果 1:1 塩であることが判った。1:1 塩の詳細はポスター講演(2P055)で報告する。得られた単結晶(0.42 × 0.10 × 0.01 mm³)を用いて、300、200、150 および 100 K で結晶構造解析を行った。

【結果と考察】(DMEDO-EBDT)₂PF₆の 300、200、150 および 100 K における結晶パラメータを表1に示す。この塩の室温構造は(EDO-TTF)₂PF₆^[1b]の室温構造に類似しており、ドナー分子は1分子独立で末端のエチレン基はディスオーダーしている。またアニオンのリン原子は対称心上に位置し、アニオン半分が独立である。抵抗測定から決定した転移温度 185 K よりもやや高い温度 200 K で構造

表1 (DMEDO-EBDT)₂PF₆の結晶パラメータ

T / K	300	200	150	100
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>P</i> 1 (#1)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
<i>a</i> / Å	7.145(3)	7.0563(16)	14.041(4)	13.980(4)
<i>b</i> / Å	8.067(4)	8.0588(19)	15.467(5)	15.467(4)
<i>c</i> / Å	13.884(6)	13.755(3)	16.036(5)	15.933(4)
α / °	99.530(6)	99.289(3)	65.380(4)	65.537(3)
β / °	91.515(6)	91.350(3)	77.672(4)	78.223(3)
γ / °	102.187(6)	102.655(3)	71.310(4)	71.397(3)
<i>V</i> / Å ³	769.86(6)	751.7(3)	2985.9(15)	2961.6(14)
<i>R</i> ₁ ; <i>R</i> _w	0.0429; 0.1364	0.0285; 0.0586	0.0652; 0.1413	0.0716; 0.1566
<i>GOF</i>	0.919	1.070	1.731	2.388

解析を行ったところ、格子の熱収縮と対称性の低下($P\bar{1} \rightarrow P1$)が観測された。即ちドナー分子は 2 分子独立(分子 **A**, **B**)であり、電荷の不均化が起きていることを示唆している。ドナー分子 **A**, **B** の構造上の違いは末端のエチレン基が分子 **A** ではオーダーし、分子 **B** ではディスオーダーしている点が挙げられる。また、電荷の不均化の度合いを見積もるために分子中央のビニログ骨格の結合長を比べると、興味深いことに分子内で電荷の不均化が起きていることが示唆された。分子 **A** ではメチル基が置換しているジチオール環に電荷が局在し、分子 **B** ではエチレンジオキシ基が置換しているジチオール環に電荷が局在していると考えられる。ドナー分子は **head-to-tail** で積層して二量体を形成しているので、この二量体内の二つのジチオール環によってカチオン性の π ダイマーを形成していると考えられる(図2)。このカチオン性 π ダイマーの形成が金属-絶縁体転移のトリガーとなっていると推測しているが、より精密な構造解析が必要である。

転移温度以下 150 K における構造解析の結果、絶縁相では伝導面内の格子がともに 2 倍になっている。ドナー分子は結晶学的に 4 分子独立(分子 **A**, **B**, **C**, **D**)で積層方向に四量体($\cdots\text{BADC}\cdots$)を形成し、さらに c 軸方向にカラムの二量化も起きている(図3)。ドナー分子末端のエチレン基は分子 **B** においてディスオーダーのため温度因子が大きくなっている。ドナー分子 **A**, **B**, **C**, **D** の電荷を分子中央のビニログ骨格の結合長から見積もった結果、それぞれ+0.5, +1, +0.5, 0と見積もられ、絶縁相では 200 K でみられたような分子内電荷不均化はない。+0.5 価の分子 **A**, **C** はそれぞれ c 軸に沿って整列し一次元鎖を作っている。この c 軸に沿った二つの一次元鎖の間に+1 価の分子 **B**、0 価の分子 **D** が交互に配列した一次元鎖が形成されている珍しい電荷秩序パターンを示した。現在、この塩の低温絶縁相の基底状態を調べる目的で SQUID による磁化率の測定を検討しており、この結果についても報告する。

【参考文献】

- [1] a) M. Chollet *et al.*, *Science* **2005**, 307, 86; b) A. Ota *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2600.
- [2] a) Y. Nakano *et al.*, *Solid State Science* **2008**, 10, 1780; b) X. Shao *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2131; c) X. Shao *et al.*, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7551; d) X. Shao *et al.* *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1085.
- [3] 白旗他, 第3回分子科学討論会 **2008**, 3A12.
- [4] 森川他, 日本化学会第 89 春季年会, **2009**, 3E7-26.

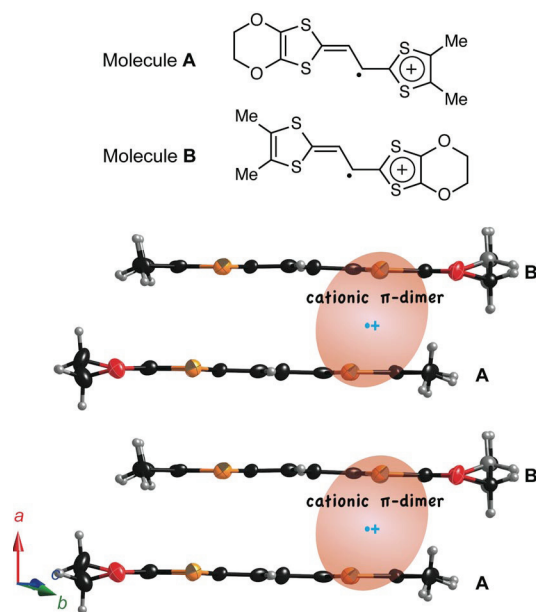


図2 (DMEDO-EBDT)₂PF₆ におけるカチオン性 π ダイマーの形成 (200 K).

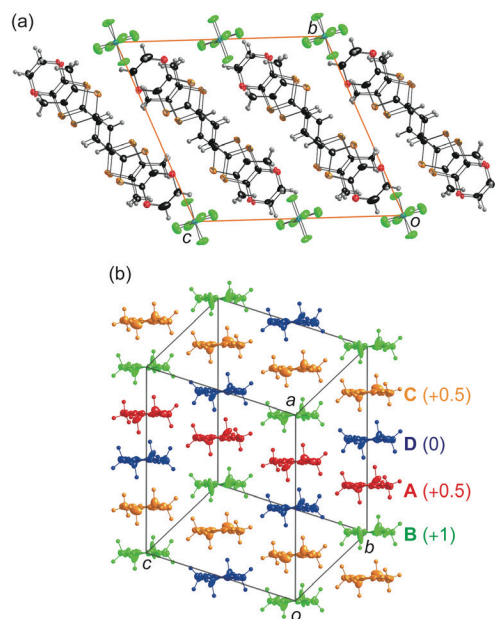


図3 (DMEDO-EBDT)₂PF₆ の結晶構造 (150 K); a) a 軸投影図; b) ドナー分子配列及び電荷秩序パターン。