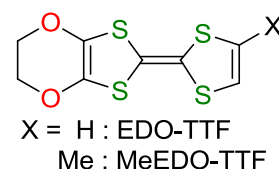


混晶 [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆ (x = 0.06–0.12) の相転移挙動

(^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b京都大学 物質-細胞統合システム拠点, ^c大阪大学 理学研究科, ^d蘭州大学, ^e分子科学研究所) ○平松 孝章^{a,b}, 村田 剛志^c, 邵 向鋒^d, 中野 義明^a, 矢持 秀起^a, 賣市 幹大^e, 薬師 久彌^e, 田中 耕一郎^b

【序】 (EDO-TTF)₂PF₆は約 280 K でパイエルス転移、陰イオンの秩序—無秩序 (AO) 転移、電荷秩序化 (CO) 転移の機構が協同した特異な金属—絶縁体転移 (M-I 転移) を起こす。これに MeEDO-TTF を少量導入した標題混晶では、メチル置換体の濃度 x が 0.05 以下では $x = 0$ と同様の機構で転移が起きるが、 $x = 0.13$ では CO 転移の様相が消失していた [1]。即ち MeEDO-TTF



の導入により多重不安定性のうち CO 転移を選択的に抑制できることが明らかになった。本研究では、さらに CO 転移が消失するごく近傍の錯体における M-I 転移の挙動を精査するため $x = 0.06 \sim 0.12$ の混晶の検討を行った。

【X線構造解析】 $x = 0.06_2, 0.08_2$ の混晶では、高温相から冷却するに伴い約 220 K で格子体積の 2 倍化が見られ、AO 転移を伴うパイエルス転移が起きた。この際、結晶学的に独立な分子は 1 分子から 2 分子に増えたが、分子の形状には明確な違いは見られず、 $x = 0$ の場合の高温相と低温相の中間的な様相を持つ状態 (中間相) が観測された。さらに冷却すると約 200 K で分子の屈曲と結合距離の変化が起こり、独立な 2 分子間で異なる電荷を持つと推定された (図 1)。従って、この温度域で CO 転移が起き、 $x = 0$ の低温相と同じ状態へと変化したと考えられる。このように $x = 0.06_2, 0.08_2$ の混晶では冷却するに従い逐次的な相転移挙動が観測された。

一方、 $x = 0.09_5, 0.12_0$ の混晶では、200 ~ 150 K で高温相から中間相への転移が起こるが、100 K まで顕著な分子変形は見られなかった。後述のラマンスペクトルも考え併せると、これらの混晶では $x = 0.13$ の場合と同様に CO 転移の様相が消失していると考えられる。

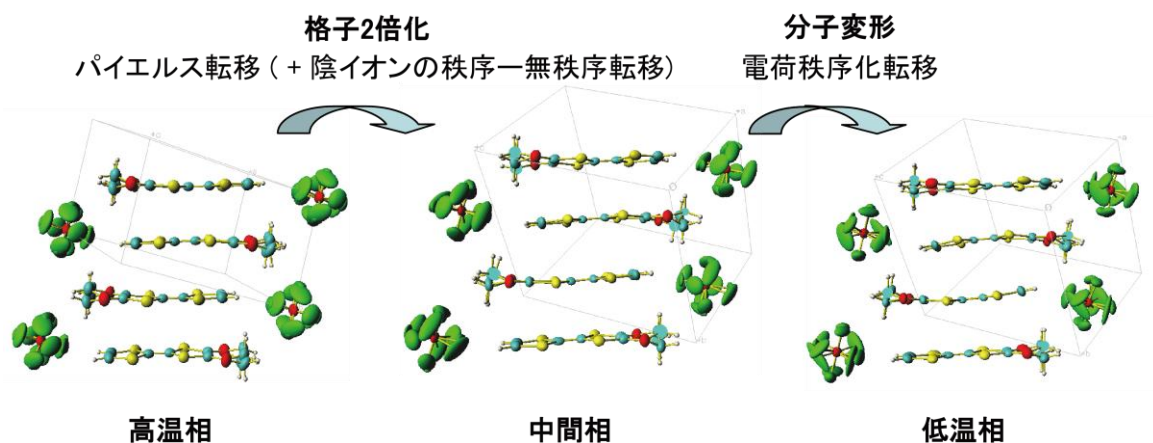


図 1. [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆ ($x = 0.06_2, 0.08_2$) の相転移挙動の模式図

【ラマン分光】 混晶中での EDO-TTF 分子の価数について温度可変ラマン分光法を用いて検討した (図 2)。中間相から低温相へ転移する $x = 0.08_2$ 、およびこれが起きない $x = 0.09_5$ いずれの混晶でも、300 K では +0.5 価の価数を持つ EDO-TTF に帰属される 3 本のバンド (ν_4 , ν_5 , ν_6) が観測された。前者では、これらのバンドは 150 K 以下でほぼ 0 価と +1 価の価数を持つドナー分子に相当する 6 本のバンドに分裂し、CO 転移が起きていることが確認された。一方、 $x = 0.09_5$ の混晶では 300 K で見られた 3 本の主なピークは 5 K まで変化はなく、CO 転移は起きていないことが確かめられた。

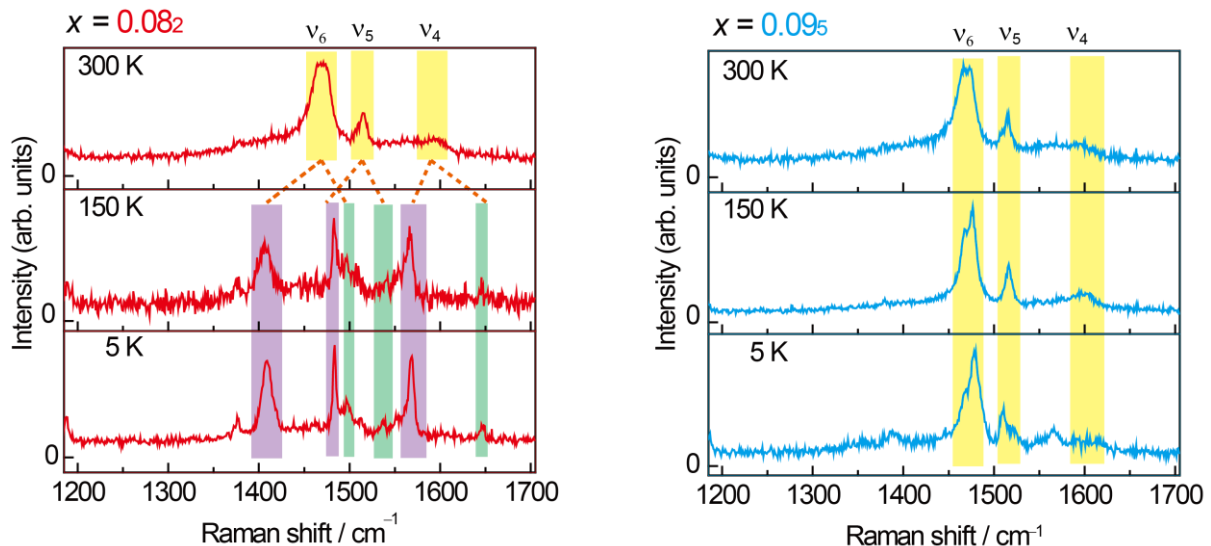


図 2. ラマンスペクトルの温度依存性

【導電性】 $x = 0.08_2$ の混晶の比抵抗は、室温付近では金属的な温度変化をするが、225 K 付近で急激な絶縁化が見られた (図 3)。結晶構造の温度変化と比較すると、中間相への転移時に絶縁化が起きていると考えられる。 $x = 0.12_0$ の混晶では 196 K 付近で M-I 転移が見られた。この場合も絶縁化の機構はパイエルス転移によると考えられる。

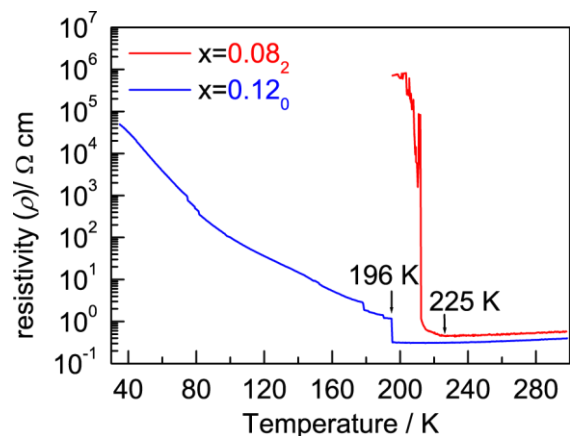


図 3. 比抵抗の温度依存性

【まとめ】 これまでに、 x を 0 から増やしていくと全ての相転移機構が抑制されていき、 $x = 0.13$ で選択的に CO 転移の様相が消滅した M-I 転移が起きることを明らかにしていた。今回、CO 転移の様相の消失する x を決定することを主な目的に $x = 0.06 \sim 0.12$ の混晶を精査した。その結果、 $x = 0.09$ 付近で CO 転移が消滅していることに加えて、 $x = 0.06 \sim 0.09$ の領域では逐次転移的な挙動を示すことを見出した。今後さらに、これらの混晶における AO 転移の挙動についてより精緻に検討する予定である。