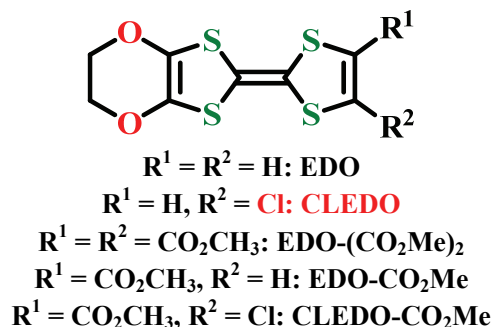


○石川 学¹、中野 義明¹、賣市 幹大²、薬師 久彌²、矢持 秀起¹

【序】有機 π ドナーEDO を用いた陽イオンラジカル塩(EDO)₂PF₆ は、室温直下の 280 K において電荷秩序化転移、パイエルス転移、アニオンの秩序—無秩序転移の 3 種の機構が共同的に働いた金属—絶縁体転移を起こす。この多重不安定系では、さらに、超高速・高効率の光誘起相転移も観測されており、その温度変化や光照射による相転移機構に大きな興味を持たれる[1]。本研究では、EDO に対する化学修飾を行い、置換基の立体的、電子的効果が結晶構造や物性、相転移挙動に与える影響を調べ、新規相転移物質を開拓することを目的としている。今回は EDO 分子のビニル位に塩素原子を 1 つ導入した CLEDO とその陽イオンラジカル塩について報告する。



【実験、結果および考察】CLEDO の合成については、まず EDO-(CO₂Me)₂ のカルボメトキシ基を片方のみ脱離させた EDO-CO₂Me のビニル水素を塩素化し、CLEDO-CO₂Me を得た。残るカルボメトキシ基を脱離させることにより目的物を高収率(~77%)で得た。対応するアニオンの存在下、EtOH 溶液からの電解結晶成長法によって陽イオンラジカル塩(CLEDO)₂XF₆ (X = P, As, Sb)の単結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、何れの錯体も三斜晶系に属し($P\bar{1}$)、その中で head-to-tail 型のドナー積層カラムが形成されていた(図 1)。PF₆ から AsF₆、SbF₆ へとアニオンサイズが増加するのに従い、アニオンのディスオーダーの様子が 1 軸回転(PF₆)から 1 軸周りの振動(AsF₆)、ほぼ通常の小さな熱振動(SbF₆)へと変化した。さらに、ドナー分子の長軸が PF₆ 錯体ではアニオン層の隙間方向を向いているのに対し、その他ではドナー分子長軸はアニオンの方向を向いていた。これによってドナー分子とアニオンの F 原子との原子間接触の様子にも変化が見られた。

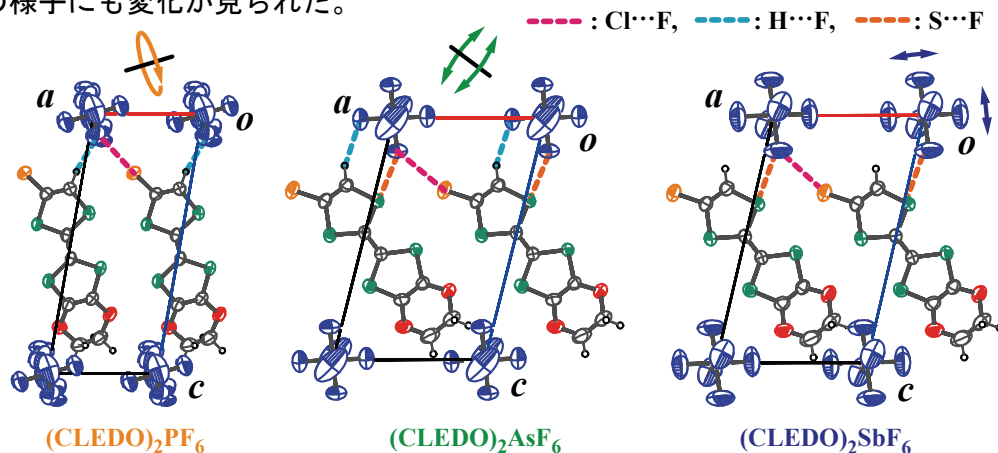


図 1: 各錯体の結晶構造の b 軸投影図($0 \leq y \leq 0.5$)。アニオンの振動の模式図とドナー分子とアニオン分子の F 原子との接触の様子(破線)についても併記した。

3種の錯体中では、いずれの場合も2種類の重なり積分値(s_1, s_2)が交互に現れる積層カラム構造が形成されていた。拡張ヒュッケル法を用いて求めた s_1 と s_2 から、文献[2]に準じてカラム内の2量化的強さを $|2(s_1 - s_2)/(s_1 + s_2)|$ の値で評価した。 s_1, s_2 および2量化的強さを、比抵抗のアレニウスプロット(図2)から求めた活性化エネルギー E_a と併せて表1にまとめた。図2に示される様に、カラム内に明確な2量化的見られた PF_6 錯体および AsF_6 錯体では、室温以下の全測定温度領域で半導体的挙動を示し、2量化的強い方が大きな活性化エネルギーを示した。 SbF_6 錯体では積層カラム内の2量化的が小さく、室温から200 Kまで金属的な挙動が観測された(200 K付近で結晶が割れたため、200 K以下のデータは現時点では得られていない)。室温で測定したラマンスペクトルを図3に示した。B3LYP/6-31G(d,p)レベルの量子化学計算から得た中性および+1価のスペクトルには、C=C伸縮振動に対応する電荷鋭敏モード $\nu_6 \sim \nu_8$ に対応する3本のバンドが現れている。3種の錯体に関しては、いずれの場合もこれらの中間に位置するバンドがそれぞれ3本ずつ観測された。従ってドナー分子の電荷は室温では不均化しておらず、何れも+0.5価の電荷を持つと推定された。今後、温度可変ラマンスペクトルや磁性の測定を行い、各錯体の構造、物性についてより詳細に検討し、転移現象の有無について確認する予定である。

X	$s_1 / 10^{-3}$	$s_2 / 10^{-3}$	$\frac{2(s_1 - s_2)}{(s_1 + s_2)}$	E_a / meV
			(s1 + s2)	at around RT
P	18.8	25.2	0.29	60
As	11.1	22.8	0.69	100
Sb	21.8	21.0	0.03	-

表1: (CLEDO) $_2$ XF $_6$ 中のドナーカラムに見られた2種の重なり積分値(s_1, s_2)、 s_1 と s_2 を用いて求めた二量化的強さおよび、比抵抗の温度変化から求めた活性化エネルギー(E_a)

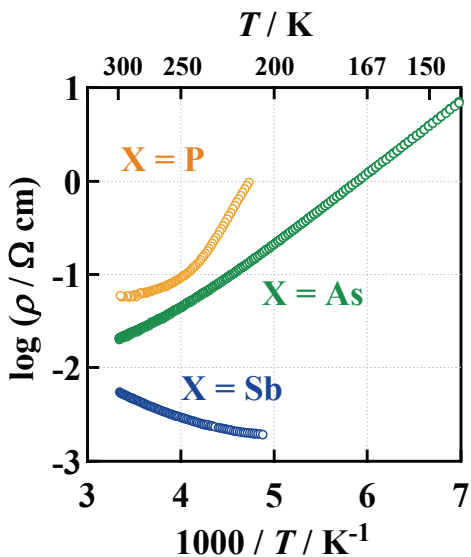


図2: (CLEDO) $_2$ XF $_6$ の比抵抗のアレニウスプロット

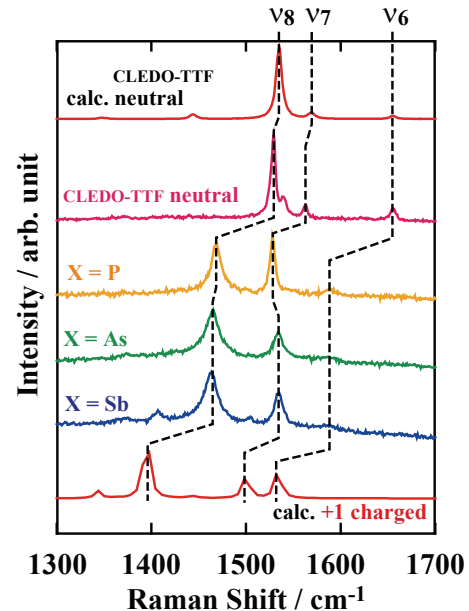


図3: (CLEDO) $_2$ XF $_6$ の室温でのラマンスペクトル。計算はDFT B3LYP/6-31G(d,p)レベルで行った。

[1] H. Yamochi and S. Koshihara, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10, 024305 (2009)

[2] J.P. Pouget and S. Ravy, *J. Phys. I France*, 6, 1501-1525 (1996)