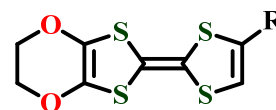


(<sup>1</sup>京大低物セ、<sup>2</sup>分子研)石川 学<sup>1</sup>、中野 義明<sup>1</sup>、賣市 幹大<sup>2</sup>、薬師 久彌<sup>2</sup>、矢持 秀起<sup>1</sup>

【序】有機  $\pi$ ドナーEDO を用いた陽イオンラジカル塩(EDO)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> で見られる室温直下の 280 K における金属 絶縁体転移は、電荷秩序化転移、パイエルス転移、陰イオンの秩序 無秩序転移の 3 種の機構が協同的に働いた特異な相転移である。さらに、この多重不安定系では超高速・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ている[1]。転移機構に関する化学修飾効果の研究として、既に

EDO にメチル基を導入した(MeEDO)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> について報告されているが、そのドナー配列は Head-to-Head 型であり、(EDO)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のそれとは大きく異なっていた[2]。化学修飾によるドナー配列の変化はメチル基の立体効果によるものだと考えられる。本研究では、より小さな置換基として塩素原子を導入した CLEDO と、様々な形状、サイズを持つ陰イオンとの陽イオンラジカル塩を開拓すると共に、それらの結晶構造および物性に対する置換基の効果について検討を行っている。今回、CLEDO と平面的な形状を持つ C(CN)<sub>3</sub> との電解によって得られた赤褐色の板状晶、(CLEDO)<sub>3</sub>C(CN)<sub>3</sub> について報告する。

【実験、結果および考察】表題物質の単結晶 X 線構造解析の結果、その空間群は  $P2_1/c$  で、ドナー1分子が結晶学的に独立であった。後述のように、C(CN)<sub>3</sub> にはディスオーダーがあり、この塩の組成は元素分析から決定した。結晶中でドナーは Head-to-Head 型の均一な積層カラムを形成しており、伝導層全体としては ”型”のドナー配列[3]であった(図 1)。1つのカラム内で、CLEDO はエチレンジオキシ基同士の水素結合を持ち、塩素原子の方向が揃った極性 1次元鎖を形成していた。この 1次元鎖は、図 1(上)の緑枠で示されるように、陰イオン層の隙間を貫通し、分子長軸方向に隣接する単位格子の 1次元鎖と近接していた。ここで、ドナーのビニル位にある塩素原子と水素原子が互いに逆側になるように向かい合っていることから、この構造は塩素原子の分子長軸方向への立体効果が働いた結果形成されたものであると考えられる。拡張ヒュッケル計算から求めた重なり積分の値から、分子長軸方向に近接したドナー間には有効な軌道間相互作用は見られなかった。分子間相互作用としては図 1(下)に示した  $t_1$ ,  $t_2$  が他と比較して有意に大きかった。従ってこの塩の電子構造は、図 1(下)に赤および青の枠で囲んだ 2本のカラム間をジグザグに結んだ  $b$  軸方向に 1次元的なものであると推定される。比抵抗測定の結果、図 2(左)のように、室温比抵抗は  $1.8 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  であり、210 K 以下において 10 meV 以下の活性化エ



EDO: R = H

MeEDO: R = CH<sub>3</sub>

CLEDO: R = Cl

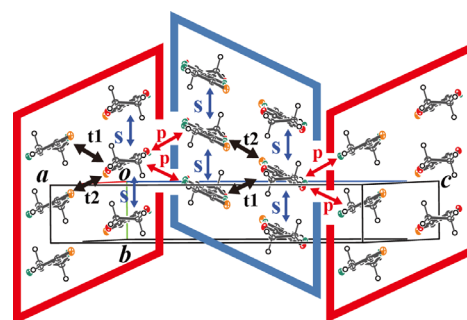
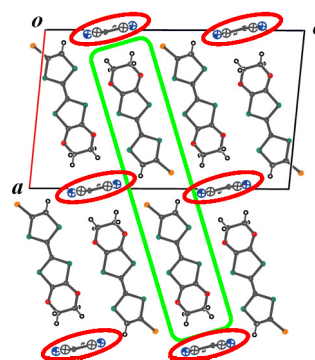


図 1. (CLEDO)<sub>3</sub>C(CN)<sub>3</sub> の結晶構造(上) および ”型”のドナー配列(下)。重なり積分値  $t_1 = 9.4 \times 10^{-3}$ ,  $t_2 = -9.5 \times 10^{-3}$ ,  $s = 2.7 \times 10^{-3}$ ,  $p = 3.0 \times 10^{-3}$  赤

図 1(下)に示した  $t_1$ ,  $t_2$  が他と比較して有意に大きかった。従ってこの塩の電子構造は、図 1(下)に赤および青の枠で囲んだ 2本のカラム間をジグザグに結んだ  $b$  軸方向に 1次元的なものであると推定される。比抵抗測定の結果、図 2(左)のように、室温比抵抗は  $1.8 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$  であり、210 K 以下において 10 meV 以下の活性化エ

エネルギーを伴う半導体的挙動が観測された。一方、磁化率は図 2(左)のように室温から大きな値を示し、かつ 75-300 K で Curie-Weiss 則に従った( $C = 0.36$ ,  $\theta = -13.6$  K)。さらに図 2(右)のように、5-300 K の範囲でラマンスペクトルには多数のバンドが観測され、ドナーは複雑な電荷不均化状態にあることが示唆された。従って、この塩の導電キャリアは本質的には局在化していると考えられる。以降はこの塩が電荷不均化状態にありながら小さな電気抵抗を示した理由について、陰イオンの構造に着目した考察を行う。X 線構造解析において、ドナー層の隙間の位置には図 3(左)のような電子密度ピークの配列が見られた。ここで  $C(CN)_3$  の分子形状からその最密な充填方法を考えると、図 3 右に緑、橙、および白抜きで示すような、それぞれ 3 単位格子を周期とする互いに逆向きの  $C(CN)_3$  を充填した配列を考えることができる。これら 3 つの配列を、窒素原子を共有して重ね合わせることで、観測された電子密度ピーク配列を再現可能である。実際に、図 3 に赤枠で示す 1 単位格子に含まれる窒素および赤色で示す  $C(CN)_3$  の中心炭素の占有率は、精密化の結果それぞれ  $\sim 1$  および  $\sim 1/3$  であった。これらの占有率は、元素分析から決定した組成と対応している。この陰イオン鎖は図 1(上)に赤い楕円で示した位置にあり、ドナーのビニル位の原子と短距離接触を持っている。1 つのドナーカラムには 3 つの陰イオン鎖が近接しており、各陰イオン鎖がそれぞれ 3 つの配列の自由度を持っている。そのためドナーカラム内のドナーの価数分布に多数のパターンが生じ、その一部が低温まで高い導電性を保っている、という可能性を考えている。当日はこの物質の構造や物性についてより詳細な報告を行う予定である。

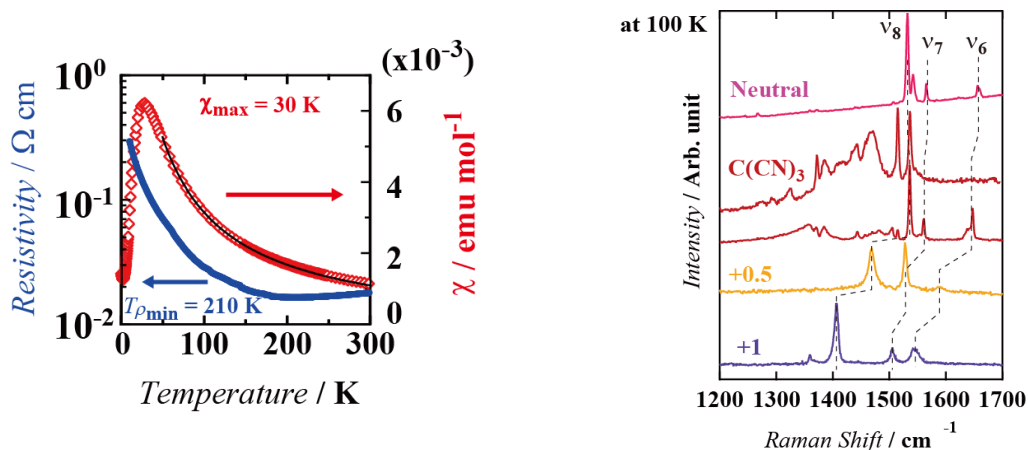


図 2.  $(CLEDO)_3C(CN)_3$  の比抵抗と磁化率の温度変化(左)および、各価数の  $CLEDO$  および  $C(CN)_3$  塩のラマンスペクトル(右)。右図は上から、中性分子(633 nm 励起)、 $C(CN)_3$  塩(785 nm および 633 nm 励起)、 $(CLEDO)_2PF_6$  (633 nm 励起)、 $(CLEDO)PF_6$  (633 nm 励起)のスペクトルを示した。 $C(CN)_3$  塩では、ドナーの電荷不均化による複雑なバンドのパターンが観測された。

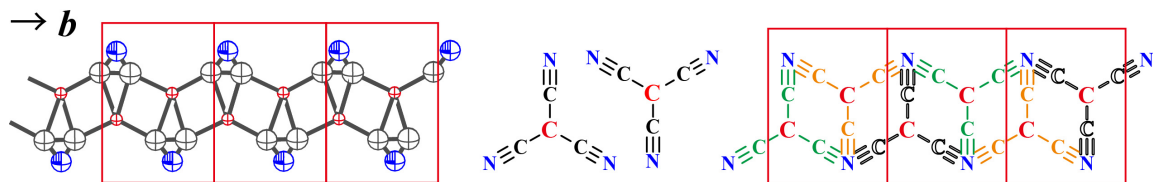


図 3. 陰イオンの分子平面上から見た電子密度ピーク配列(左)および、 $C(CN)_3$  の形状から予測される可能な配列構造(右)。この鎖はドナーの積層する  $b$  軸方向に伸びており、1 単位格子中に含まれる部分を赤枠で示している。

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

[2] X. Shao et al., *Chem. Mater.*, **20**, 7551 (2008)

[3] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **71**, 2509 (1998)