

混晶 [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆ ($x < 0.5$) の相転移挙動

(^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b大阪大学 理学研究科, ^c蘭州大学, ^d分子科学研究所,

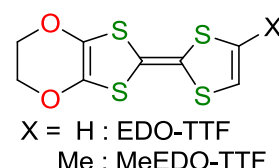
^e豊田理化学研究所, ^f京都大学 物質-細胞統合システム拠点)

○平松 孝章^a, 村田 剛志^b, 邵 向鋒^c, 中野 義明^a, 矢持 秀起^a,

賣市 幹大^d, 薬師 久彌^e, 田中 耕一郎^f

【序】

(EDO-TTF)₂PF₆ は約 280 K でパイエルズ転移、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 [1]。



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 までは、濃度が増えるに従い M-I 転移温度が下がるものの、 $x=0$ と同様に上述の 3 つの機構が協同した高温相から低温相への相転移が起きる。しかし、 x が 0.06₂ ~ 0.08₂ の混晶では、高温相から冷却するに伴い約 220 K でパイエルズ転移は見られるが CO 転移の様相のない転移が見られ、高温相と低温相の間中間的な状態 (中間相) が観測された。これを、さらに冷却すると約 200 K で CO 転移が起き、低温相への転移が起きた。つまり、この混晶比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、 $x=0.09_5 \sim 0.13$ 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。ラマンスペクトルの結果も考え併せると、これらの混晶では CO 転移の様相が消失していることが明らかになった (図 1) [2,3]。

また、PF₆ 陰イオンの熱運動について、構造解析から得られる等価温度因子を用いて評価した。その結果、その熱運動が急激に減少する温度は CO 転移温度と対応していることが分かった。従って、これらの混晶では AO 転移は CO 転移と協同的に進行していることも明らかにした [3]。

本研究では、新たに x が 0.13 以上の混晶について、その相挙動を明らかにするため、温度可変 X 線構造解析を行った。また、CO・AO 転移が消失する近傍の混晶の M-I 転移温

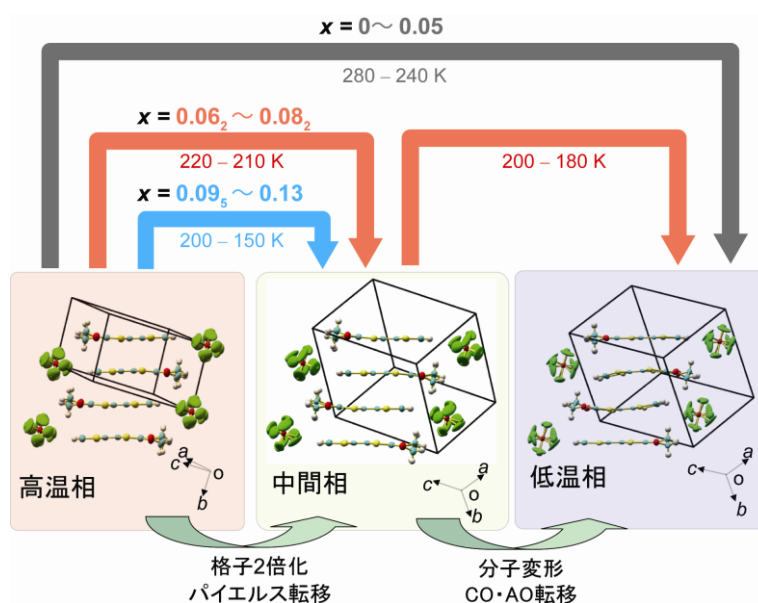


図 1. 表題混晶 ($x < 0.13$) における相転移挙動の模式図

度近傍の相挙動についても詳細に検討を行うため、 $x = 0.09_1$ の混晶の測定を行ったので合わせて報告する。

【 $x = 0.21, 0.35$ の混晶の温度可変 X 線構造解析】 (図 2)

$x = 0.21$ の混晶では、高温相から冷却するに伴い 150 K までは、相転移の様相は見られなかったが、100 K で格子体積の 2 倍化が見られ、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、それらの形状には明確な違いは見られず、CO 転移の様相はなく、中間相に転移したと考えられる。

一方、 $x = 0.35$ の混晶では、100 K まで超格子の発生は見られず、少なくともこの温度まではパイエルス転移は起きてはいないと結論した。

【 $x = 0.09_1$ の混晶の相転移挙動】 (図 2)

$x = 0.09_1$ の混晶では、特に M-I 転移が起きる温度の近傍である 230 ~ 170 K の範囲においては 10 K 間隔で構造解析を行った。その結果、190 K で中間相に転移していることが確かめられた。ラマン分光からは極低温まで電荷の不均化が見られないことから、この混晶では CO 転移が消失していることが確かめられた。

【まとめ】

今回とこれまでの結果から、同型の結晶構造が得られる組成比 x が 0 ~ 0.5 の範囲における、図 2 の相図が得られた。これによると、メチル置換体の比率が増えるに従い母物質の M-I 転移において協同的に働いていた 3 つの機構のうち、まずパイエルス転移と CO、AO との間で協同性の分離がおき、後者は $x = 0.09$ で完全に抑制される様子が明らかとなった。さらに、その後パイエルス転移は起こるものの次第に抑制されていくことが確かめられた。当日は各混晶の温度変化の詳細についても報告する。

【参考文献・発表】

- [1] A.Ota *et al.*, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2600.
- [2] T. Murata *et al.*, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3121.
- [3] 平松孝章他、分子科学討論会 (2010) 2C15.

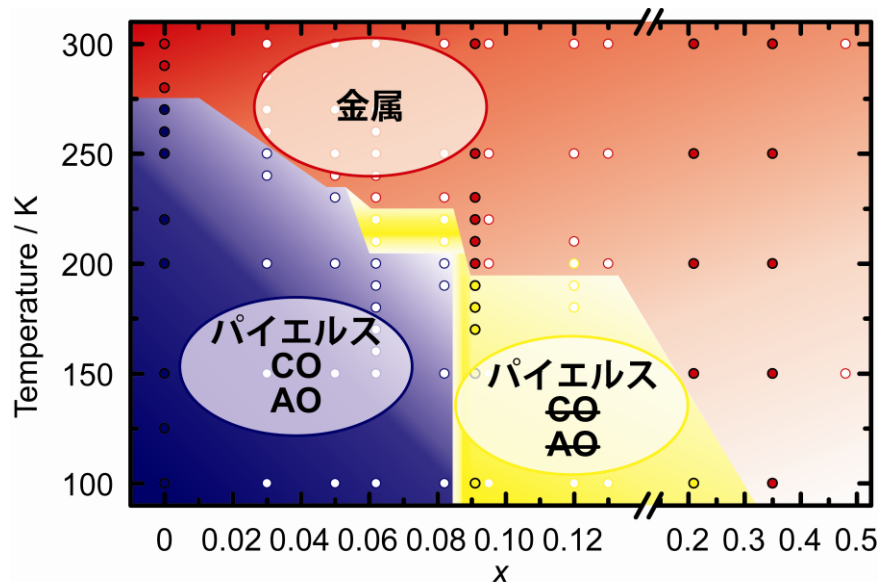


図 2. 表題混晶 ($x < 0.5$) の相図。X 線構造解析を行った組成と温度を丸印で示した。その内、白抜きは過去に報告したもの、塗りつぶした丸は本研究で測定を行ったものである。高温相は赤丸、中間相は黄丸、低温相は青丸で表示した。