

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

(京大院理¹・京大低物セ²) 原口 知之¹, 石川 学², 矢持 秀起²

Phase Transition Behavior of Organic Alloy, [(EDO-TTF)_{1-x}(CLEDO-TTF)_x]₂PF₆

(Kyoto Univ¹, LTM, Kyoto Univ².) HARAGUCHI Tomoyuki¹, ISHIKAWA Manabu², YAMOCHI Hideki²

【序論】 有機πドナー分子 EDO-TTF (図1) を用いた陽イオンラジカル塩(EDO-TTF)₂PF₆ は 279 K でパイエルス転移、陰イオンの秩序—無秩序転移、電荷秩序化(CO)転移の3種の機構が協同して働く特異な金属—絶縁体(M-I)

転移を起こす[1] (図2)。高温相でドナー分子は+0.5価であるが、低温絶縁相ではCO転移により0価の湾曲したドナー分子と+1価の平面なドナー分子が0+1+10の配列を形成している。この錯体のドナーの一部を MeEDO-TTF で置換した混晶 [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆ では、 $x \approx 0.5$ まで(EDO-TTF)₂PF₆ と同形構造が保たれ、 x が増加するに従い転移温度が低下する。さらに、 x が約0.06以上では協同的に発現していた相転移機構が分離しCOの様相が見られない中間相が発現することが報告されている[2]。一方でCLEDO-TTFは、塩素の強い電子吸引力によりそのドナー性がEDO-TTFよりも有意に弱くなっている[3]。そのため、CLEDO-TTFを用いた混晶ではその相転移機構、特にCO転移の発現に影響することが期待される。我々はこれまでに標題の混晶の作製について報告した[4]。今回は、(EDO-TTF)₂PF₆ と同形構造を持つ標題の混晶の相転移挙動について報告する。

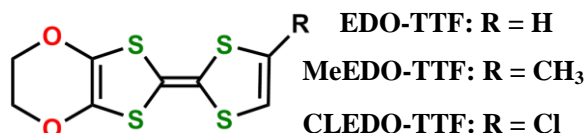


図1 本発表で扱う有機πドナー分子

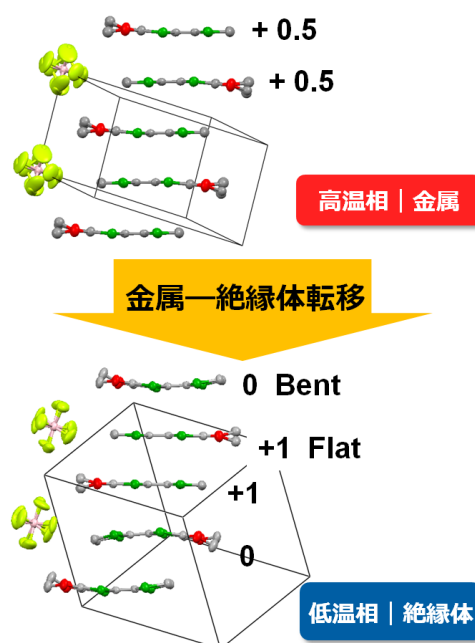


図2 (EDO-TTF)₂PF₆の相転移

【実験】 EDO-TTF と CLEDO-TTF の混合物を[(C₄H₉)₄N]PF₆の存在下、エタノール中で定電流電解することで標題の混晶を得た。組成比 x は質量分析から決定した。相転移挙動を検討するために比抵抗と結晶構造の温度変化について検討した。

【結果と考察】 300 K での単結晶 X 線構造解析の結果、標題の混晶は組成比 x が 0.46 以下では(EDO-TTF)₂PF₆ と同形の構造をとることが分かった。図3に $x = 0$ から $x = 0.46$ までの各組成における比抵抗の温度変化を示す。 $x = 0.05$ 以下では x の増大にともなって M-I 転移温度が

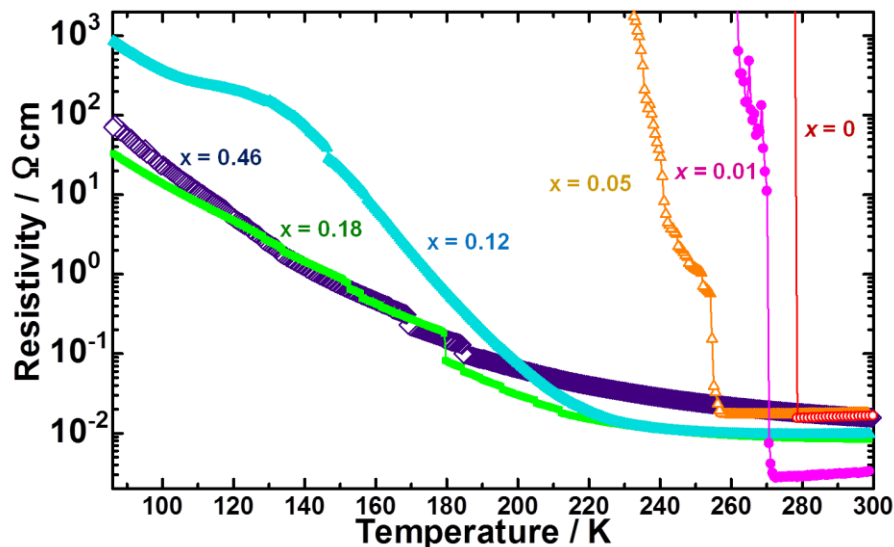


図3 各組成 x における $[(\text{EDO-TTF})_{1-x}(\text{CLEDO-TTF})_x]_2\text{PF}_6$ の比抵抗の温度変化

低下した。それに対して $x = 0.12$ 以上においては明瞭な M-I 転移が消失し、なだらかな絶縁体化がみられた。 $x = 0.12$ においては図4に示すように、150 K では格子の2倍化は観測されたが分子内の結合長の比較から CO が起きていない中間相であると判断され、さらに低温側 (90 K) では半数のドナー分子が湾曲し $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ と同様に CO が起きている低温相であると推測された。また、 $x = 0.46$ では 100 K においても格子の2倍化は観測されなかった。今回、CLEDO-TTF を導入した標題の混晶において x を制御することにより $[(\text{EDO-TTF})_{1-x}(\text{MeEDO-TTF})_x]_2\text{PF}_6$ と同様な中間相を発現させることが明らかとなった。当日は結晶構造詳細を中心に議論する予定である。

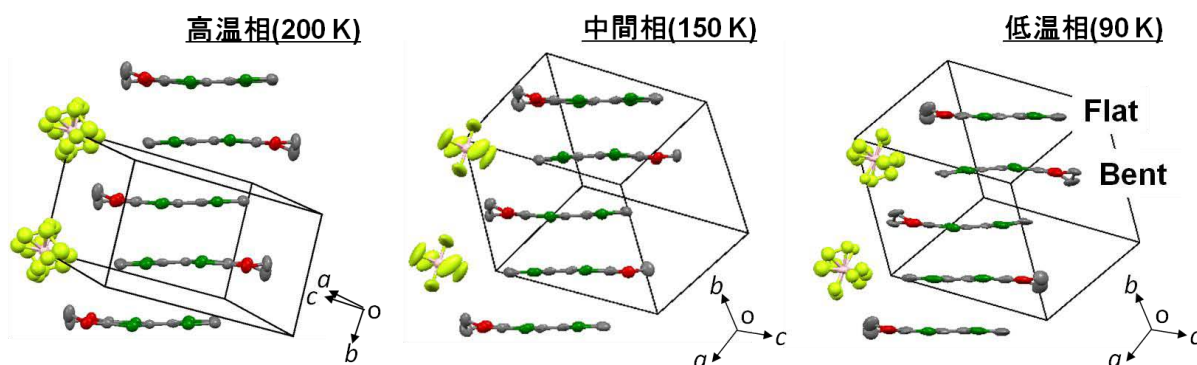


図4 $[(\text{EDO-TTF})_{1-x}(\text{CLEDO-TTF})_x]_2\text{PF}_6$ ($x = 0.12$) における各温度での結晶構造

【参考文献】

- [1] H. Yamochi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 2600.
- [2] 平松 孝章ら, 第5回分子科学討論会(2011年9月、札幌), 4P040.
- [3] M. Ishikawa *et al.*, *Phys. Status Solidi C*, 9 (2012) 1143.
- [4] 原口 知之ら, 第92回日本化学会春季年会(2012年3月、神奈川), 4A5-34.