

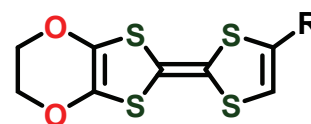
(京大低物セ<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>、豊田理研<sup>3</sup>、名城大農<sup>4</sup>) ○石川 学<sup>1,4</sup>、中野 義明<sup>1</sup>、賣市 幹大<sup>2</sup>、  
大塚 晃弘<sup>1</sup>、薬師 久彌<sup>3</sup>、矢持 秀起<sup>1</sup>、齋藤 軍治<sup>4</sup>

Anion size effects on the molecular arrangement in (EDO-TTF-Cl)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb)

(<sup>1</sup>LTM Center, Kyoto Univ., <sup>2</sup>IMS, <sup>3</sup>Toyota Phys. and Chem. Res. Inst., <sup>4</sup>Facul. of Agric., Meijo Univ.)

○Manabu Ishikawa<sup>1</sup>, Yoshiaki Nakano<sup>1</sup>, Mikio Uruichi<sup>2</sup>, Akihiro Otsuka<sup>1</sup>, Kyuya Yakushi<sup>3</sup>, Hideki Yamochi<sup>1</sup> and Gunzi Saito<sup>4</sup>

**【序】** 有機伝導体の物性発現の鍵となる分子配列構造には大きな自由度があり、その自在な制御は未だ困難である。その一例として、EDO-TTF 誘導体の 2 : 1 塩の結晶構造が挙げられる。ビニル位の置換基 R = H の(EDO-TTF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb)では全てが同形結晶であるが[1]、R = Cl の(EDO-TTF-Cl)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb)の場合、X = As, Sb は互いに同形であったものの、X = P は同形とならなかった[2]。この構造変化の原因について検討するため、まずは同形であった EDO-TTF-Cl の X = As, Sb の塩について、ドナー配列に対する陰イオンサイズ効果の評価法を考案した[3]。今回この評価法を、同形ではなかった PF<sub>6</sub> 塩に適用した結果について報告する。



EDO-TTF-R

R = H: EDO-TTF

R = Cl: EDO-TTF-Cl

**【結果と考察】** (EDO-TTF-Cl)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb)は三斜晶系P $\bar{1}$ に属し、ドナーは1分子が独立である。X = Pでは、ドナー長軸が陰イオンの重心に配向しているX = As, Sbとは異なり、陰イオン間の隙間にドナー長軸が向かっている(図1)。b軸方向に積層したHead-to-Tail型カラム内では、2つの重なり様式s1およびs2が現れる(図2)。ここで、s2はX = As, Sbと酷似していた一方、s1では長軸方向への変位xの符号が逆であった。TTF骨格間の変位xおよび短軸方向への変位yの温度変化(図3)を見ると、s2での変位の温度変化量はいずれも0.1 Å程度であったのに対し、y(s1)では10 Kと350 Kでの差が約0.9 Åと顕著であった。

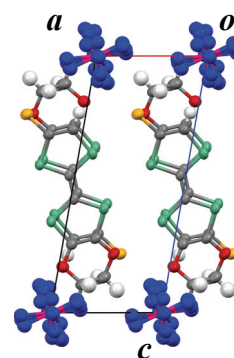


図1. (EDO-TTF-Cl)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の単位格子のb軸投影図。

このことから、s2で重なったドナーのペア(s2ダイマー)が配列構造の単位であることが確認され、R = Cl, X = P, As, Sbでの構造単位はいずれもs2ダイマーであることが明らかとなった。

次に、ドナーカラム中の構造単位である s2 ダイマー間の相対配置に着目した。図4の様に、構成単位の重心間距離  $g$ 、積層周期  $d_{\text{period}}$ 、積層軸に垂直な平面に対して TTF 平面のな

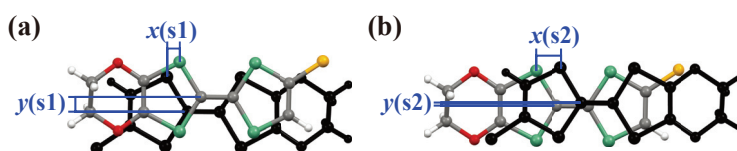


図2. (EDO-TTF-Cl)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>中のドナー積層様式とTTF骨格間の変位。(a) s1重なりおよび (b) s2重なるの2つのドナーの一方を黒で示した。

す角度  $\theta$ 、TTF 間すべり  $d_{\text{total}} = (x^2 + y^2)^{1/2}$  によって評価を行うことを考える。まず  $g = d_{\text{period}}$ 、 $\theta = 0$ 、 $x = y = 0$  を理想的な積層だと定義する。この理想的カラムの積層方向に垂直な圧縮を考

えた時、 $d_{\text{period}}$  が一定ならば、 $\theta$  の値は圧縮と共に増大し、圧縮後の重心間距離  $g' = \{d_{\text{period}}^2 + d_{\text{total}}^2\}^{1/2}$  は元の  $g$  よりも大きくなる。従って、 $g$ 、 $d_{\text{period}}$  および  $\theta$  の比較により化学圧力による実効的な膨張、圧縮の効果を評価できると考えた。

上記の方法を  $(\text{EDO-TTF-Cl})_2\text{XF}_6$  ( $X = \text{P, As, Sb}$ ) に適用した結果を表 1 に示す。より理想的なカラムに近いのは  $\text{SbF}_6$  塩であり、 $\theta$  が最小かつ、s2 ダイマー間の  $g$  ( $b$  軸長) と  $d_{\text{period}}$  (s1 と s2 での面間距離の和) とが最も近い値となっていた。そこで  $X = \text{Sb}$  の 350 K を基準とした s1 積層における相対的な TTF 間すべり  $\Delta d_{\text{total}}(\text{s1}) = [\{(x(\text{s1}) - x(\text{s1}_{\text{Sb}350\text{K}}))^2 + \{(y(\text{s1}) - y(\text{s1}_{\text{Sb}350\text{K}}))^2\}^{1/2}$  を各塩、各温度について計算した。図 5 の様に、各塩の  $\Delta d_{\text{total}}(\text{s1})$  は冷却による格子圧縮に伴い単調に増大しているため、陰イオンサイズの減少 ( $\text{SbF}_6 > \text{AsF}_6 > \text{PF}_6$ ) に伴う相対的な TTF 間すべりの増大もまた、ドナーカラムがより大きな圧縮を受けている事に対応すると考えた。

また、2 つのビニル水素の両方が陰イオンとの短距離接触をもつ  $R = \text{H}$  では、室温近傍において  $X$  によらず表 1 の  $\text{PF}_6$  と類似の幾何学が観測された。一方で、水素結合能の低下した  $R = \text{Cl}$  では分子配列への大きな陰イオンサイズ効果が発現していることから、 $R = \text{H}$  における同形構造の安定化には水素結合が大きく寄与していると考えられる。

表 1.  $(\text{EDO-TTF-Cl})_2\text{XF}_6$  の幾何学

	$g / \text{\AA}$	$d_{\text{period}} / \text{\AA}$	$\theta / ^\circ$
$\text{PF}_6$	7.43	7.23	14
$\text{AsF}_6$	7.23	7.08	12
$\text{SbF}_6$	7.17	7.13	7

※各数値は 350 K の構造から求めた

《参考文献》

- [1] H. Yamochi and S. Koshihara, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10, 024305 (2009)  
 [2] 石川 学、中野 義明、賣市 幹大、薬師 久彌、矢持 秀起、分子科学討論会 2010 大阪 2C16  
 [3] M. Ishikawa *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, published online, DOI: 10.1002/ejic.201400128

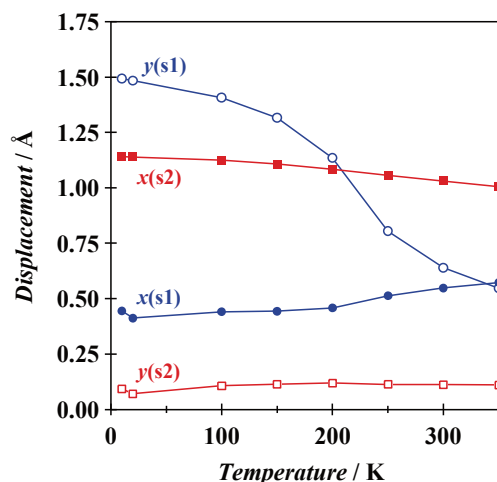


図 3.  $(\text{EDO-TTF-Cl})_2\text{PF}_6$  中の分子面内すべりの温度変化。

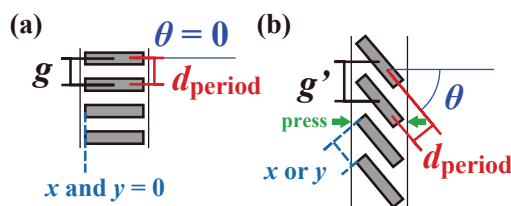


図 4. (a) 理想的な積層カラムおよび(b) 積層方向に垂直な圧縮を受けた積層カラム。

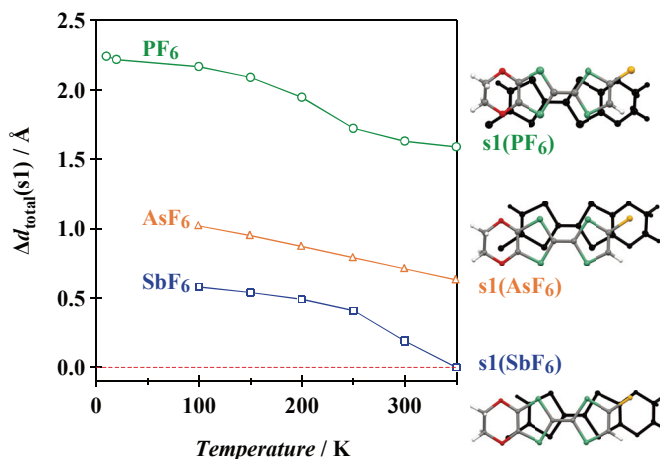


図 5.  $(\text{EDO-TTF-Cl})_2\text{XF}_6$  中における  $\Delta d_{\text{total}}(\text{s1})$  の温度変化。