

## (EDO-TTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>におけるヨウ素を媒介とする 相互作用と相転移挙動

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>京大環安保, <sup>3</sup>分子研, <sup>4</sup>高エネルギー加速器研究機構

○石田耕大<sup>1</sup>, 高橋佑輔<sup>1</sup>, 中野義明<sup>1,2</sup>, 石川学<sup>2</sup>, 大塚晃弘<sup>1,2</sup>, 矢持秀起<sup>1,2</sup>, 賣市幹大<sup>3</sup>,  
春木理恵<sup>4</sup>, 熊井玲児<sup>4</sup>, 足立伸一<sup>4</sup>

### Iodine-mediated interactions and phase transition behavior in (EDO-TTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>

○Kohdai Ishida<sup>1</sup>, Yusuke Takahashi<sup>1</sup>, Yoshiaki Nakano<sup>1,2</sup>, Manabu Ishikawa<sup>2</sup>, Akihiro Otsuka<sup>1,2</sup>, Hideki Yamochi<sup>1,2</sup>, Mikio Uruichi<sup>3</sup>, Rie Haruki<sup>4</sup>, Reiji Kumai<sup>4</sup>, Shin-ichi Adachi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup> Agency for Health, Safety and Environment, Kyoto University, Japan

<sup>3</sup> Institute for Molecular Science, Japan

<sup>4</sup> High Energy Accelerator Research Organization, Japan

#### 【Abstract】

In this study, we focused on the iodine bond toward controlling the molecular arrangement, and synthesized the radical cation salt (EDO-TTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (**1**). Salt **1** showed semiconducting behavior around room temperature. With a decrease in temperature, **1** turned into metallic behavior with unit cell doubling at 190 K, and then turned into semiconducting behavior again around 95 K. The results of magnetic susceptibility measurement, Raman spectroscopy and band calculation suggests that **1** is a dimerized Mott insulator above 190 K, a semimetal between 190 K and 95 K, and undergoes a gradual change into a band insulator below 95 K. The structural feature due to the introduction of iodine was similar to those in the other EDO-TTF-I salts. In this meeting, the crystal and band structures in **1** will be discussed over the wide range of temperature.

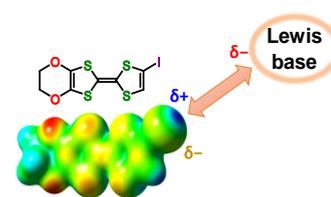


Fig. 1. Schematic image of iodine bond of EDO-TTF-I.

#### 【序】

炭素と共有結合したヨウ素では、ヨウ素の電子密度は異方的になり、C-I結合軸方向に正の電荷を、それと垂直な方向に負の電荷を帯びる。この正の電荷の領域にルイス塩基が近づくことで、ヨウ素結合が形成される (Fig. 1)。したがって、ヨウ素結合を活用することにより、分子配列を制御できると期待される。そこで本研究では、含ヨウ素ドナー分子として EDO-TTF-I [1] を合成し、電解法により陽イオンラジカル塩 (EDO-TTF-I)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (**1**) を作製した。さらに、X線構造解析によりヨウ素結合の分子配列制御への効果を評価し、導電性・磁性、ラマン分光測定を行った。

#### 【結果・考察】

**1** の抵抗率と磁化率の温度依存性を Fig. 2 に示す。室温付近では半導体的な導電性 ( $E_a = 0.18$  eV) と常磁性的な磁化率を示したが、冷却すると 190 K で金属的

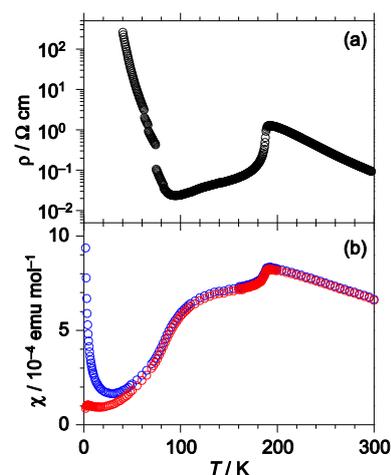


Fig. 2. (a)  $\rho$ - $T$ , and (b)  $\chi$ - $T$  plots of **1**. Blue and red circles are data before and after subtraction of Curie impurity, respectively.

な導電性を示した。さらに冷却すると 95 K で再び半導体的挙動 ( $E_a = 0.05$  eV) となり、磁化率は消失していった。ラマンスペクトルを測定したところ、190 K 以上では、EDO-TTF-I<sup>0.5+</sup> の C=C 伸縮モードに帰属されるバンドが 3 本観測されるのみであったが、150 K 以下では、それらのバンドがわずかに分裂、ブロード化していく様子が観測できた。したがって、低温では EDO-TTF-I 分子の電荷はわずかに不均化していると考えられる。

次に結晶構造解析とバンド計算を 300 K、150 K、5 K で行った。300 K では、EDO-TTF-I 分子は結晶中で  $\beta'$  型配列[2]

をとっていることが分かった。ClO<sub>4</sub> は激しくディスオーダーしていたが、Fig. 3 に示すように I<sup>+</sup>⋅O(ClO<sub>4</sub>)、I<sup>+</sup>⋅S、H<sup>+</sup>⋅O(ClO<sub>4</sub>) 短距離接触が認められた。このような EDO-TTF-I 分子同士、EDO-TTF-I 分子と陰イオン間の相互作用の様式は、他の EDO-TTF-I の塩でも共通して確認されており、ヨウ素の導入が分子間相互作用に対して有効に働いていることを示している[1,3]。また、隣接分子間の HOMO の重なり積分を求めたところ、分子積層方向で強く 2 量化していると分かった。半導体的な導電性、局在電子的な磁性、ラマン分光で電荷不均化が観測されなかったことを考慮すると室温近傍ではダイマー-Mott 絶縁体であると考えられる。

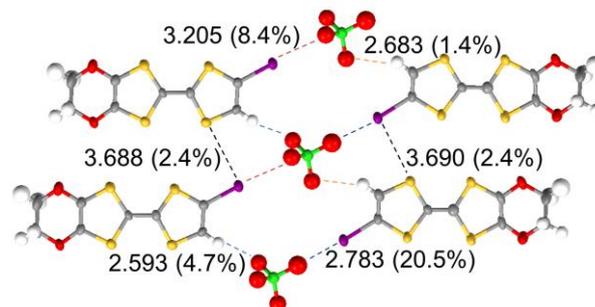
相転移温度以下の 150 K および 5 K では単位格子が 2 倍化し、空間群は  $P\bar{1}$  であった。定性的には、EDO-TTF-I 分子間の重なり積分は硫黄の 3d 軌道を考慮しない場合、考慮した場合ともに、150 K では 300 K の場合と同様に分子積層方向で大きくなっている。また、価電子帯と伝導帯がフェルミ準位で重なっており、半金属的なバンド構造が得られた (Fig. 4 (a), (b))。これは 190 K から 95 K までの金属的な導電性や温度依存性の小さな磁性といった実験結果を支持する。

一方 5 K の結晶構造を基にバンド計算を行ったところ、硫黄の 3d 軌道の取り扱い方によらず価電子帯と伝導帯の間にギャップを持つ絶縁体的なバンド構造が得られた (Fig. 4 (c))。この結果は、95 K 以下の抵抗率の上昇、および磁化率が消失していくという実験結果と矛盾しない。

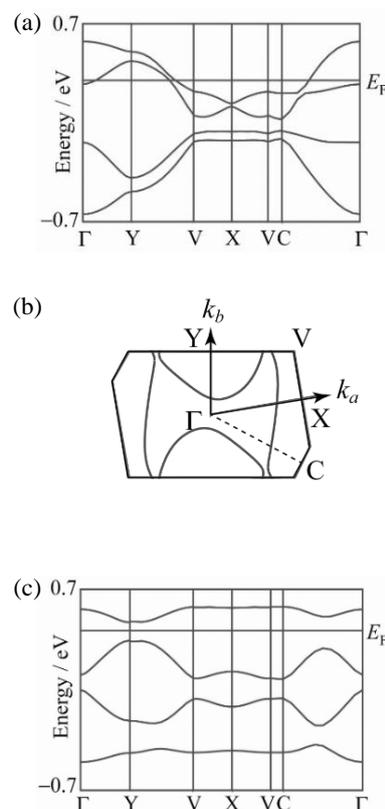
以上の解析から、**1** は室温付近ではダイマー-Mott 絶縁体となっているが、190 K で単位格子の 2 倍化を伴って半金属に転移する。さらに低温では、フェルミ準位での価電子帯と伝導帯の重なりが小さくなり、やがてバンド絶縁体にクロスオーバーしていくと考えられる。当日は、350 K から 5 K までの広い温度範囲で結晶構造解析とバンド計算を行った結果を併せて、本物質におけるヨウ素を媒介とする相互作用や相転移挙動について議論する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Nakano *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, 2, 752-759 (2018)
- [2] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 2509-2526 (1998)
- [3] 大江ら, 第9回分子科学討論会2015, 2D13



**Fig. 3.** Short atomic contacts (Å) in **1** with  $P1$  at 300 K. Only ClO<sub>4</sub> anions with the largest site occupancy factor (0.353) are shown. The ratios (%) of shortened distance to the sum of vdW radii.



**Fig. 4.** Band structures of **1** at (a) 150 K and (c) 5 K, and (b) Fermi Surface at 150 K calculated with the contribution of sulfur 3d orbital.