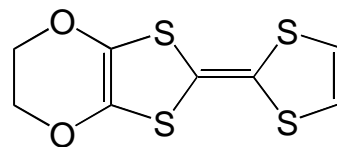


4P003 (EDO-TTF)₂SbF₆ の構造と物性

(京大院理¹・京大低物セ²・京大院工ネ科³) 添田雅也¹, 矢持秀起², 斎藤軍治¹, 松本一彦³, 萩原理加³

【序】比較的小さなπ-電子系を持つ EDO-TTF 分子をドナーとする (EDO-TTF)₂X (X = PF₆, AsF₆) 錯体は、それぞれ、280 K, 268 K 付近で、特異な金属 - 絶縁体(MI)転移を起こす[1]。室温相においては、ほぼ平面的なπ-電子系を持つドナー分子が一次元的な積層カラムを形成し、分子間重なり積分はカラム



EDO-TTF

内ではほぼ一定である。この MI 転移は、2k_F の格子の歪みを伴う 1 次転移であり、絶縁相においては 4 量体がドナーカラムの構成単位となる。4 量体内では、半数のドナー分子が湾曲した形を持ち、残りの半数は、室温相でのそれよりも更に平面性の良い形状となる。それぞれを、B, F と表記すると、4 量体は [B, F, F, B] なる分子配列で構成されている。絶縁相では、電荷分離が起こっており、[B, F, F, B] のドナー分子配列に対応して [0, +1, +1, 0] の電荷を帯びている。また、室温相ではほぼ等方的な回転をしていた陰イオンが、絶縁相ではその回転自由度の一部を失っている。このように、この転移においてはパイエルスひずみ、電荷分離、アニオンオーダーが同時に起きている。興味あることに、PF₆ 塩は、180 K ~ 270 K においてパルスレーザー光を照射することにより、絶縁相からピコ秒桁のごく短い時間で金属相に転移することが分かった[2]。また、精密構造解析による電子密度分布解析[3]や、1 軸加圧下での電気伝導度測定[4]から、ドナー-陰イオン間の静電相互作用の重要性が指摘されている。

この転移の本質を解明するために、これらと同形構造を持つ EDO-TTF 塩の作製を試みてきたが、Bu₄N・SbF₆ を支持電解質として用いた電解合成で、(EDO-TTF)₄(Sb₂F₁₁)_{0.85}(H₂O)₄ が得られ、大きな陰イオンを持つ PF₆ 塩との同形錯体は得られていなかった[5]。今回、EMI・SbF₆ (EMI = エチルメチルイミダゾリウム) を支持電解質として用いることにより、本シリーズでは最大の大きさを持つ SbF₆ 陰イオンを含む表題錯体を得たので、その構造と物性を報告する。

【実験と結果】(EDO-TTF)₂SbF₆ を、EMI・SbF₆ の存在下、定電流電解法により作製した。0.5 ~ 2 μA で 1 ~ 2 週間、電解を行うことにより、黒色の針状結晶を得た。

単結晶構造解析によって SbF₆ 塩の室温における結晶構造を決定した (Crystal Data : triclinic, P $\bar{1}$, Z = 1, a = 7.276(2), b = 7.354(3), c = 12.256(4) Å, α = 92.98(3)°, β = 74.22(2)°, γ = 97.00(3)°, V = 626.2(3) Å³, 図 1)。

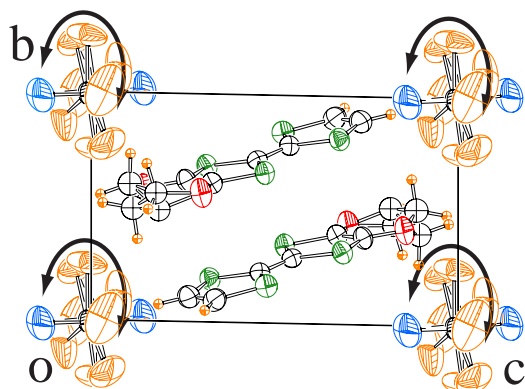


図 1 a 軸投影図

組成はドナー : アニオン = 2 : 1 で、結晶構造は、PF₆ 塩や AsF₆ 塩のものと同形構造であった。ドナーは、b 軸方向に積層している。一方、アニオンは、ドナー分子長軸方向を中心として 1 軸回転していた (図 1 矢印)。拡張ヒュッケル法により、ドナー分子同士の重なり積分を算出すると、分子間相互作用は擬 1 次元的であり (図 2、表 1)、図 3 に示す形状のフェルミ面が得られた。

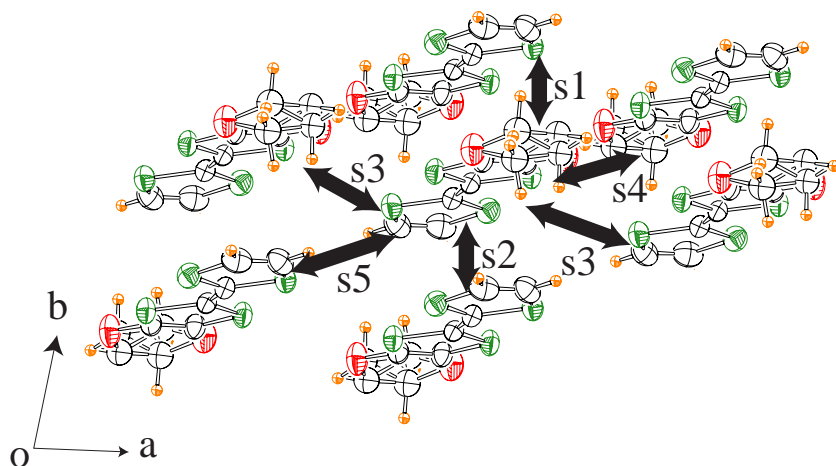


図2 c軸投影図(ドナー分子のみ表示)

重なり積分/ 10^{-3}	PF ₆ 塩	AsF ₆ 塩	SbF ₆ 塩
s1	27.4	27.6	28.6
s2	23.3	26.3	25.4
s3	-6.3	-6.1	-5.64
s4	2.3	2.1	2.02
s5	1.6	1.4	1.32

表1 重なり積分の比較

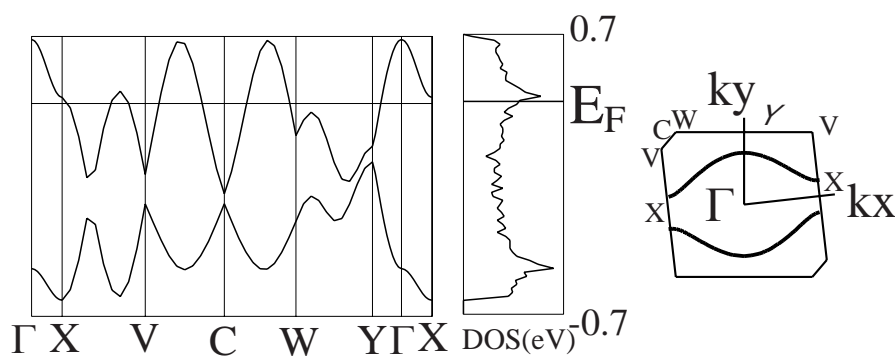


図3 状態密度とフェルミ面(a-b平面)

伝導度の測定で、高温領域は、金属的振る舞いを示すことが分かった。一方、磁化率の測定から、240 K 付近に1次の相転移があることが分かった。

【考察】転移温度は、PF₆塩 > AsF₆塩 > SbF₆塩である。このように、アニオンのサイズが大きい方が、転移温度が低くなる

傾向がある。表1に各々の錯体(室温相)中のドナー分子間重なり積分を比較した。アニオンのサイズが大きくなるにつれて、積層方向の重なり(s1, s2)は大きくなり、横方向の重なり(s3, s4, s5)は小さくなる傾向があるが、際立った違いは見られない。従って、今回得られたSbF₆塩も、PF₆塩、AsF₆

塩と同様のMI転移を起こしているものと考えられる。ただ、PF₆塩やAsF₆塩の金属相においては、アニオンは、自由回転しているが、SbF₆塩はそれらより、回転の自由度が低くなっている。

る。

当日は、低温のX線構造解析、伝導度と磁化率の詳細を加えて、この転移と低温相について議論する。

[1] A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 2600

[2] N. Uchida, S. Koshihara, T. Ishikawa, A. Ota, S. Fukaya, C. Matthieu, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Phys. France*, 2004, 114, 143

[3] S. Aoyagi, K. Kato, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Suematsu, M. Sakata, and M. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 3670

[4] 坂田雅文, 前里光彦, 太田明, 矢持秀起, 齋藤軍治, 日本化学会第84春年会

[5] 太田明, 矢持秀起, 齋藤軍治, 分子構造総合討論会 2001, 講演番号 3C14