

解説

BEDT-TTF ラジカル塩の相転移機構

宮崎 章、榎 敏明

(平成8年12月18日受理)

Phase Transition Mechanisms of BEDT-TTF Radical Ion Salts

Akira Miyazaki and Toshiaki Enoki

(Received December 18, 1996)

The metal-insulator phase-transition mechanisms of the radical ion salts based on the organic donor BEDT-TTF are discussed, on the basis of the crystal structure and physical property measurements. In the case of $(\text{BEDT-TTF})_3(\text{ClO}_4)_2$, the thermal rotation of the anions in the crystal plays an important role in the emergence of the second-order structural phase transition at 171 K, whereas the isomorphous $(\text{BEDT-TTF})_3(\text{HSO}_4)_2$ shows the first-order Mott-type transition at 126 K and the structural transition is suppressed, as the consequence of the prohibition of the anion rotation by the hydrogen bonds between the anions. For the case of solvent containing salts, $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X} \cdot \text{TCE}_{0.5}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$; $\text{TCE} = 1,1,2\text{-trichloroethane}$), the emergence of the structural phase transition at 25 K (ClO_4 salt) and 60 K (BF_4 salt) is strongly related to the cooling rate around 150 - 200 K, at which the growth of the superstructure is observed. The low-temperature X-ray structure analysis reveals that the origin of this superstructure for the BF_4 salt is the partial freezing of the thermally puckered dihydrodithiin rings attached to the TTF skeletons of the donor molecules.

1. はじめに

有機化合物からなる分子性結晶は一般的には絶縁体の代表格と考えられているが、これは通常の分子では電子がすべて分子に強く束縛されているため、固体内を自由に移動することができないからである。逆に言えば分子を上手に設計して電子を分子の束縛から解き放ってやれば、分子結晶といえども金属・超電導体となることができる。またこうした分子導体は本質的に異方的な系であるため、低次元電子系として通常の無機物質とは異なった物性を示すことが期待される。こうした観点から分子導体の開発と物性研究は、多くの構造有機化学者や物性物理学者の関心を引くテーマとなっている¹⁾。

分子導体を得るためには、まず容易に電子を放出しやすい分子（ドナー）、または電子を受け取りやすい分子（アク

セプター）を用いる必要がある。Fig. 1 に代表的なドナー・アクセプター分子の構造式を示した。電導性を得るために

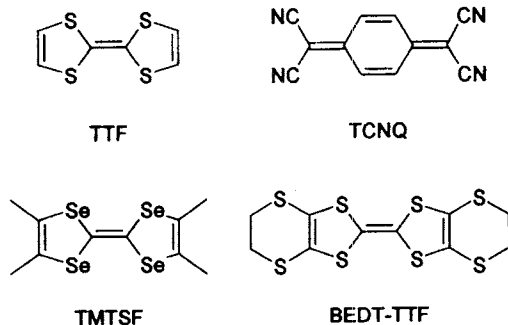


Fig. 1 Structures of the typical organic donor and acceptor molecules.

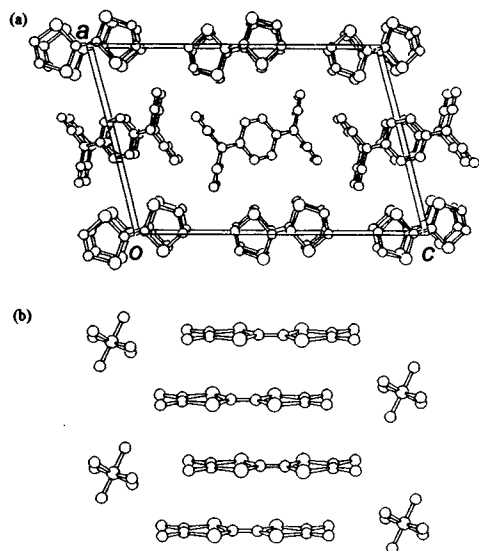


Fig. 2 (a) Crystal structure of TTF·TCNQ viewed along the *b*-axis. (b) Crystal structure of (TMTSF)₂·PF₆ viewed nearly perpendicular to the stacking direction. In the both figures hydrogen atoms are omitted for clarity.

はさらに、結晶化の際にドナー and/or アクセプター分子が中途半端に酸化された（非整数の価数をとる）状態を作り出してやればよい。これを実現させる方法としては大きく電荷移動錯体とラジカル塩とに分けられる。電荷移動錯体とは結晶中にドナー分子とアクセプター分子をともに含むもので、ドナーからアクセプターに非整数量の電荷が移動している系である。例えばTTF (tetrathiafulvalene)とTCNQ (tetracyanoquinodimethane)の1:1錯体であるTTF·TCNQは(**Fig. 2** (a)), 結晶内でドナーとアクセプターがそれぞれ独立したカラムを形成しており²⁾, 電荷移動の結果TTFは分子あたり+0.59の荷電をもつため³⁾, それぞれのカラムが電導の経路となり室温で 10^5 S cm^{-1} という金属並みの電導度を持つに至っている⁴⁾。ただしこのような高電導性が実現するためには、ドナー分子のイオン化ポテンシャルとアクセプター分子の電子親和力がほぼ等しいことや、結晶内でそれぞれが独立なカラムを形成することなど、さまざまな制約条件があるため、金属的性質を示す錯体は現実にはそれほど多くない。

一方ラジカル塩は、電導の経路の構成分子としてドナー・アクセプター分子のいずれか一方のみを用い、この分子の部分酸化・還元によって生じた余剰荷電を整数荷電を持つ対アニオン・カチオンで補償するものである。たとえばX⁻を一価のアニオンとすると、組成式D₂Xで表される

ラジカル塩ではドナー分子Dの価数は+0.5となり、部分酸化状態が発現することになる。電荷移動錯体と比較してのラジカル塩の利点は、対イオン種の選択の自由度に幅が生まれ、大きさや形（正四面体・正八面体・直線など）を変化させることによって系統的な物質探索が可能であることである。こうした理由から電導性を有するラジカル塩は少なくとも数の上では電荷移動錯体を圧倒しており、特にBEDT-TTF (bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene) と呼ばれるドナー分子 (**Fig. 1**) からなるラジカル塩は、その合成の容易さおよび金属状態を示すラジカル塩が得られる歩留まりのよさから、分子導体研究の中心となっている⁵⁾。

現在までに200種程度のBEDT-TTFのラジカル塩が合成されており、そのうち数%については超伝導が発現している一方で、室温ですでに半導体・絶縁体である塩も多数存在する⁶⁾。しかしながら室温付近で金属的な挙動を示す塩でも、試料の温度を下げていくと、ある温度以下で半導体・絶縁体に転移するものが数多く存在する。このような金属-絶縁体転移は通常の無機金属においては例外的な存在であるが、こと分子導体に関しては転移を起こすほうが多数派でさえある。分子導体の相転移を機構から分類すると、系の低次元性・強電子相関性に起因する電子的な相転移と、結晶内自由度の秩序化等による構造的な相転移とに大別される。分子導体の電子系を構成する分子軌道は共役 π 系であるので、分子間の重なりにより異方性が生じ、その結果電子系としても一次元・二次元系が構築される。特に一次元電子系においては運動量の和が $2k_F$ (k_F : Fermi波数)である電子と正孔の組がFermi面付近に多数存在するため、それらが対を作ることによりエネルギー的に安定化し、電荷密度波(CDW)やスピン密度波(SDW)状態が出現して系が絶縁化しやすい⁶⁾。たとえばPF₆塩 (**Fig. 2** (b))をはじめとする一連のTMTSF (tetramethyltetraselenafulvalene) 塩は代表的な金属性を示す擬一次元性物質であり低温で絶縁化するが、磁化率や反射率等の測定結果からこれがSDW相への転移であることがわかっている。この系列の塩は構造が比較的単純で物理的なモデルもたてやすいことから物性物理学者の関心を集めており、磁場誘起スピン密度波などの興味深い物性現象が見出されている⁷⁾。一方分子導体には、構成分子の分子内振動・回転などの結晶内自由度の秩序化に基づく構造相転移が存在するが、こちらは通常の非分子性の化合物系ではみられない、分子導体に特有の現象である。たとえば(TMTSF)₂ClO₄では、反転中心を持たない対イオンの配向は室温では乱れているが⁸⁾, 試料を徐冷することによりこの配向が秩序化すれば1.2 Kで超伝導相が⁹⁾, 急冷により無秩序のまま凍結すれば5 KでSDW相が出現する¹⁰⁾。また β -(BEDT-TTF)₂I₃には高い超伝導転移温度をもつ相(β_H 相: $T_c = 8 \text{ K}$)と低い転移温度の相(β_L 相: $T_c = 1.3 \text{ K}$)

が存在するが、後者はBEDT-TTF分子両端の非平面六員環の配座が周期性をもって秩序化することで不整合超格子を形成し¹¹⁾、これが超伝導形成に抑制的に働くと解釈されている。

このように分子導体はさまざまな形態の相転移を示すにもかかわらず、その機構についての議論はいまのところ充分であるとはいえない。相転移機構の研究が立ち後れている理由としては、得られる試料の絶対量(～mg)が少なく十分な精度を持った熱力学的データを得ることが難しいことや、多数の結晶内自由度が絡み合った複雑な系であることに原因があると思われる。しかしながら分子導体の相転移の面白い点は、相転移に伴う異常が熱物性だけではなく、電導度・磁化率などのさまざまな物性に顔を出すことにある。これはすなわち、熱測定と物性測定を組み合わせる相転移機構にアプローチできるという点で、かえって興味深い研究対象であると言うことができよう。

筆者らのグループではこれまでいくつかのBEDT-TTFラジカル塩の相転移機構について、結晶内自由度の秩序化という観点から研究を進めてきた。我々が選択した系は次章以下に示すように、対イオンや結晶内溶媒分子を適切に選択・置換することにより、結晶の同型構造を保ちながら結晶内自由度の数を変化させることができる。このため、得られたラジカル塩同士を比較検討することにより、相転移機構における結晶内自由度の寄与を議論することが可能であると期待される。

2. (BEDT-TTF)₃X₂ (X = ClO₄, HSO₄) の相転移

2.1 (BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂

現在数え切れないほどのラジカル塩が合成されているBEDT-TTFであるが、その中でもClO₄塩は最も初期に報告された塩の一つである。おそらく超伝導を示すTMTSF塩のうちでClO₄塩だけが常圧超伝導体であり¹⁰⁾、このイオンが超伝導の発現に対して有利だろうとの類推が働いたためであろう。

Fig.3(a)に(BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ (1)の結晶構造を示した¹²⁾。結晶内でドナー分子は三量体を形成し、それらが分子面の法線方向に積層してカラム構造をとっている。カラム間にはvan der Waals距離(3.70 Å)より短いS…S接触が多数存在しており(Fig.3(a))、隣り合った分子間の最高被占有分子軌道(HOMO)間の移動積分を計算すると、S…S接触を通じた横方向の値が積層方向のそれと同程度かむしろ大きいことから、この塩はカルコゲン原子間接触を仲立として二次元的な電子構造を有している。一方分子端の炭素原子の熱振動楕円体の形が分子面に垂直な方向に長く伸びていることから、TTF骨格に縮合した六員環であるジヒドロジチン環は大振幅の面外振動をしている。対イオ

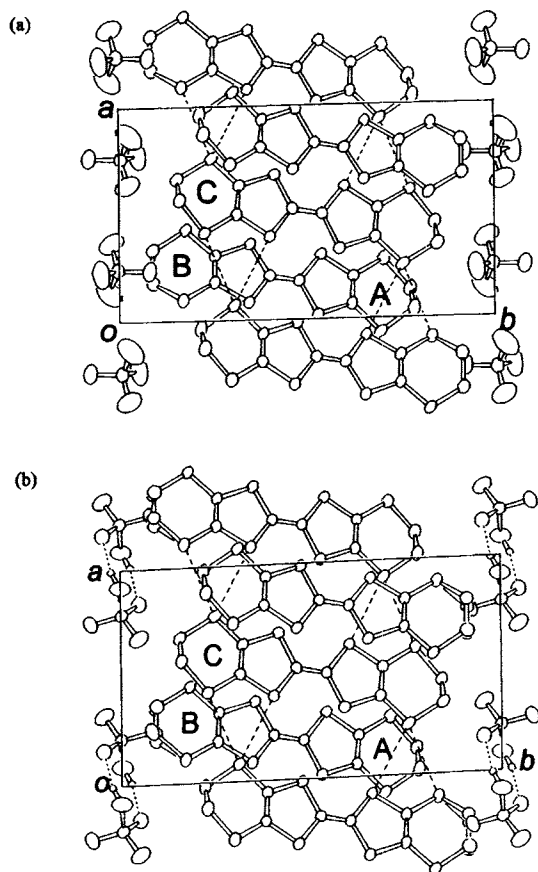


Fig. 3 Crystal structures of (a) (BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ (1) and (b) (BEDT-TTF)₃(HSO₄)₂ (2) viewed along the c-axis. Close S…S contacts ($d_{S...S} \leq 3.7$ Å) between donor columns are shown with dashed lines. Dotted lines show the hydrogen bonds between HSO₄⁻ anions. Hydrogen atoms of the ethylene bridges are omitted for clarity.

ンの四つの酸素原子の熱振動の大きさは一つが他より小さくなっており、この対イオンは一つの塩素-酸素結合の周りにC₃対称性をもった回転をしている¹³⁾。またこれらの酸素原子と、六員環の水素原子との間には、van der Waals距離(2.75 Å)よりも短い接触が存在することから、上述の六員環面外振動と対イオンの回転運動とは独立ではなく、お互いに連動して運動している¹³⁾。

この塩は室温で金属的挙動を示すが、170 Kにおいて相転移を起こし、低温相で絶縁化する¹²⁾。Fig. 4に電導度から求めた活性化エネルギーを温度に対してプロットしたものを示す¹⁴⁾。活性化エネルギーを求める際には、転移の高温側で転移温度になるべく近く、かつ転移の前駆現象がまだ

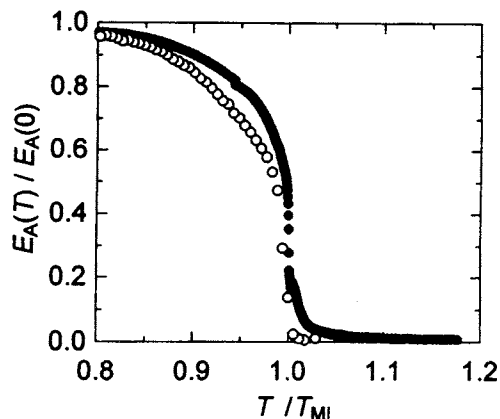


Fig. 4 Temperature dependence of the activation energy of 1 (○) and 2 (●), calculated from DC electrical conductivity as $E_A = k_B T \ln(\sigma_0/\sigma(T))$, where σ_0 is the conductivity at 190 K (1) and 150 K (2), and $E_A(0)$ is estimated at 1050 K (1) and 950 K (2), respectively.

現れないような温度 (190 K) を基準に取った。また次節でとりあげる HSO_4 塩 (2) と比較するため、横軸を転移温度 T 、縦軸を十分低温での活性化エネルギー $E_A(0)$ で規格化してある。活性化エネルギーは転移点付近でその傾きは発散するが値は連続的に変化しており、活性化エネルギーを一種の秩序変数とみなせば、この金属-絶縁体転移が二次転移的な性格を有していることがわかる¹³⁾。またこの塩の ESR 吸収線幅¹⁵⁾・静磁化率¹⁶⁾とともに、金属相においてほとんど温度依存性をもたず一定であったものが転移点以下で連続的に減少している。さらに交流法により得られた熱容量曲線には、転移点近傍で総熱容量の 10% 程度の大きさのヒステリシスを伴わない λ -型の熱容量異常が検出された¹³⁾。これらの結果はいずれも、この塩の金属-絶縁体転移が二次相転移であることを支持している。

熱容量測定の結果から転移エントロピーを見積もると約 $3 \text{ J K mol}^{-1} = 0.35R$ となった¹³⁾。このエントロピー変化の約 60% が相転移点以下で消費されることから、転移点以上での短距離秩序の成長は少なく、転移が三次元的であることがわかる。またこのエントロピー変化は、たとえばその大部分が伝導電子の消失による電子系のエントロピー変化であると考えられている TTF・TCNQ の場合 (0.4 J K mol^{-1})¹⁷⁾ と比べても一桁大きいので、1 の転移が構造相転移であることを示唆している。

この転移に際して結晶内で BEDT-TTF 分子の配向が連続的に変化していくことが、ESR 測定の結果から明らかになった^{13, 15)}。まず g 値が転移点近傍で連続的に変化していく

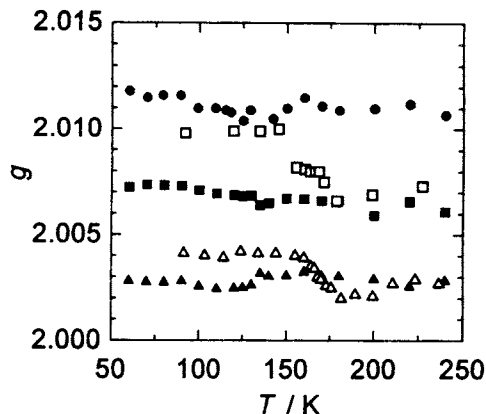


Fig. 5 Temperature dependence of the ESR g -value of 1 (□: // $2a + c$, △: // $a - 2c$) and 2 (●: // [010], ■: // $2a + c$, ▲: // $a - 2c$).

が (Fig. 5)、 g -テンソルの主値には転移の前後で有意差がないことから、この g 値の変化は結晶内でドナー分子の配向が徐々に変化していくことに由来している。一方結晶の高電導性から生じる表皮効果を避けるためマイクロ波の電場ベクトルを電導面に垂直に設定して ESR を測定したところ、高温金属相・低温絶縁体相ともに吸収線形は単一の上対称な Lorentz 線形であったが、転移点付近では上下が非対称な Dyson 線形に変化した¹³⁾。この異常はマイクロ波侵入深さ ($\sim 0.1 \text{ mm}$) よりも小さな試料でも見られることから、この線形異常は表皮効果によるものではなく、結晶内の分子運動が温度低下とともに抑制されていった結果、誘電率が增大したためであると考えられる。ESR の結果と併せて考えると、この運動頻度の低下は凍結ではなく秩序化によるものと分類される。

このようなドナー分子の配向変化という結晶構造変化の影響は転移点前後の電子構造に端的に表れている。室温¹²⁾と 120 K¹⁸⁾における結晶構造解析の結果を用いて強結合近似拡張 Hückel 法によりバンド計算を行ったところ (Fig. 6 (a), (b))¹⁹⁾、室温では存在していた Fermi 面が相転移点以下の 120 K では消失した。これは ESR の g 値の変化で見出されたドナー分子の配向変化が分子間の重なりを大きく変化させたことにより、1 の電子状態を高温相の半金属状態から、低温相のバンド絶縁体状態へと変化させたと解釈できる。

2.2 (BEDT-TTF)₃(HSO₄)₂

(BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ (1) ではその転移機構に対イオンの回転が重要な役割を果たしていることが明らかになったが、それではこの回転を止めてしまうとどうなるだろうか。この点で格好の比較対象となるのが (BEDT-TTF)₃(HSO₄)₂

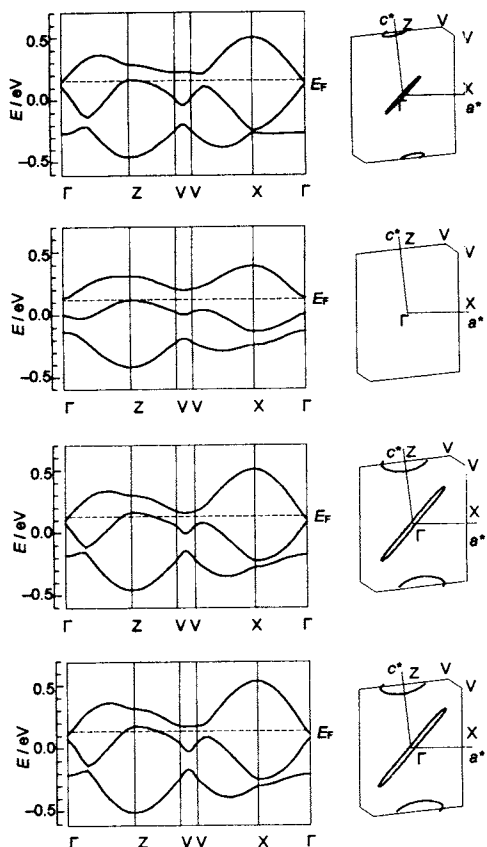


Fig. 6 Energy band structures and Fermi surfaces within the first Brillouin zone for (a) **1** at room temperature, (b) **1** at 120 K, (c) **2** at room temperature, and (d) **2** at 105 K. The tight-binding approximation using the extended Hückel Hamiltonian was adopted for the calculation. The origin of the vertical axes of the dispersion curves are the HOMO level of BEDT-TTF, and the dashed lines are the location of the Fermi level.

(**2**)である。**2**と**1**とは互いに同型な一連の(BEDT-TTF)₃X₂塩(X=正四面体型アニオン)のグループに属しているが、このグループに属する塩の相転移温度を比較すると、単位格子体積が大きくなるほど転移温度が高くなるという傾向がある²⁰⁾。しかし**1**と**2**ではその単位格子体積はほぼ等しいにもかかわらず(**1**:1180 Å³, **2**:1179 Å³)^{12, 21)}、転移温度は大きく異なっていることから(**1**:171 K, **2**:126 K)^{12, 20)}、これらの塩の相転移機構が同一ではないことが予想される。

1と**2**の結晶構造を比較すると^{12, 21)}、結晶内でのドナー分子の配列はほぼ同一であるが、**1**では対イオン同士が離れ



Fig. 7 Two stable conformers of the dihydrodithiin ring attached to the TTF skeleton.

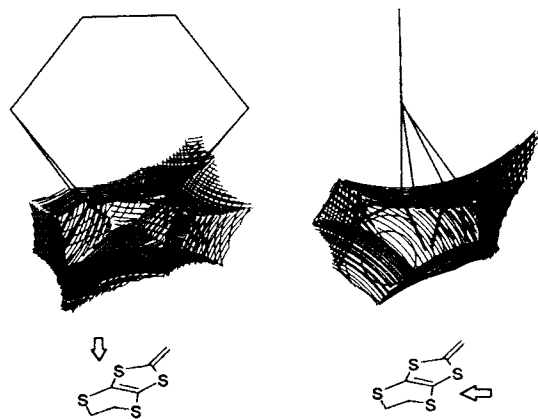


Fig. 8 Cavity for the ethylene-bridge group at ring B of **2** at room temperature viewed along two directions indicated with arrows. Thick lines denotes intramolecular bonds, whereas thin curves are contours drawing in sections separated by 0.05 Å.

て存在するのに対し、**2**では隣り合った二つのHSO₄⁻イオンの間に二つの強いOH...O型水素結合($d_{O...O}=2.65$ Å)がみられ、対イオンはダイマーを形成しているため、分子回転は完全に抑制されている(**Fig. 3 (b)**)。一方ドナー分子の六員環の配座であるが、結晶学的に独立な3つの六員環のうち1つ(環B)に乱れが見出された¹⁹⁾。結晶構造解析の結果このサイトに対しては**1**とは異なり、ジヒドロジチン環の二つの安定配座(**Fig. 7**)に対応する炭素原子ピークが見出されたので、この乱れは単なる面外大振幅振動ではなく、二つの安定配座間に熱的な平衡が存在しているものと考えられる。

配座平衡の有無を決める要因は直観的には、六員環の周りに原子が自由に動きうるだけの空間があるかどうかによって考えてよいだろう。このことをより定量的に議論するために、この環の4, 5位の炭素原子からなるエチレン鎖の周りの自由空間(cavity)を以下のように定義した²²⁾。まずエチレン鎖の周囲の原子の位置に、その原子種のvan der Waals半径に1.2 Å(=水素のvan der Waals半径)を足した半径をもつ球をおく。これによりエチレン鎖を含む閉空間が作られる。**Fig. 8**にこのようにして定義された自由空間

Table 1 Cavity volumes ($\text{\AA}^3$) for the ethylene-bridge groups of the dihydrodithiin rings for **1** and **2**.

	1		2	
	RT	120K	RT	105K
Molecule I				
Ring A	2.43	1.98	2.72	2.07
Ring B	3.14	2.70	4.41	3.66
Molecule II				
Ring C	3.43	2.75	3.90	3.19

の一例を示す。**1**, **2**それぞれについて、結晶学的に独立な環A, B, Cに含まれるエチレン鎖の自由空間の体積を比較したところ (Table 1)¹⁹⁾, **2**の環Bの自由空間の体積 ($4.4\text{\AA}^3$) が、他 ($2.4 \sim 3.9\text{\AA}^3$) と比べて明らかに大きくなっている。したがって環Bのエチレン鎖は周囲に自由に動きうる空間を有しているため、配座間平衡が出現したものと考えられる。また**1**と**2**で対応する環の自由空間体積を比較すると、環A, B, Cのいずれも**2**の自由空間のほうが大きくなっているが、これは**2**では対イオン間に水素結合が存在することにより、対イオンがエチレン鎖から遠ざかり、エチレン鎖周囲の空間が広がったためである。一方結晶**2**の温度を下げていくと、環Bの自由空間の体積は105 Kで $3.7\text{\AA}^3$ まで小さくなる。配座平衡が存在する自由空間体積の閾値の目安として、室温の**1**, **2**の配座平衡のないエチレン鎖の自由空間体積の最大値である $4\text{\AA}^3$ を仮定すると、冷却により環Bの自由空間体積がこの値より小さくなったことで、この環の配座平衡が凍結したと解釈できる。

さて、先も述べたように、**1**と**2**とはドナー分子の配列に限っては同型であり、単位格子の体積も誤差範囲で一致するにもかかわらず、**2**の金属-絶縁体転移温度 (126 K) は**1**のそれ (170 K) と大きく異なっているが、違いは転移温度だけにはとどまらない。**2**についても**1**と同様に電導度から求めた活性化エネルギーを温度に対してプロットした (Fig. 4)。**1**は活性化エネルギーは転移点以上ではほぼゼロであり、転移点での変化は連続的であるが、**2**では転移点直上で前駆現象が存在する一方、転移点で不連続な活性化エネルギーの跳びが見られる。**1**と**2**のESR線幅 (Fig. 5) や静磁化率の室温における値はいずれもよく一致するため^{13, 16, 19)}、二つの塩の電子構造は少なくとも室温では類似している。しかし**2**のこれらの物理量の温度変化にはやはり転移点において跳びが見られ¹⁹⁾、転移が一次相転移であることを示している。この転移が一次相転移であることのより直接的な証拠はDSC測定において潜熱 (170 J mol^{-1}) が観測されたことであるが¹⁹⁾、ここから転移エントロピーを計算すると $1.3\text{ J K mol}^{-1} = 0.16R$ となり、**1**よりもむしろ小さな値を得た。このように潜熱がわずかであるためか、一次相

転移であるにもかかわらず熱容量曲線に λ -型の熱容量異常が現れている。

しかしながら以下で述べる理由により、**2**の相転移の主要な原因は構造相転移ではない。結晶構造解析の結果、転移点以下 (105 K) においても室温と空間群は同一であり、低温相における超格子の発現や転移点での格子定数の不連続的な変化も観測されない。また、ESR測定では**1**で見られたような転移点付近での線形の非対称化や g 値のシフト (Fig. 5) も実験誤差の範囲内では存在しない。したがって、転移の前後で結晶内のBEDT-TTF分子の配向はほとんど変化していない。さらに対イオン間の水素結合サイトは室温ですでに非対称的であり、水素原子は高温相においても一方の酸素原子の近傍に局在しているため、この転移の原因が例えば四角酸の常誘電体-反強誘電体相転移²³⁾ のような、水素結合サイトの秩序-無秩序転移ではありえないことがわかる。これは対イオンの水素を重水素に置換しても転移温度は高々1 K程度の上昇にとどまり、四角酸などの水素結合性誘電体で見られる相転移点の著しい重水素置換効果 ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ (371 K) / $\text{D}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (516 K))²⁴⁾ が存在しないことから確かめられている。また前途のドナー分子の六員環Bの配座の乱れは転移点以上 (136 K) ですでに秩序化しているため¹⁹⁾、この環の配座平衡の凍結も相転移とは関係がない。さらに105 Kの構造をもとに強結合近似拡張Hückel法によりバンド計算を行ってみると室温と大差ない計算結果が得られるが (Fig. 6 (c), (d))¹⁹⁾、これはもちろん物性測定の結果とは矛盾する。以上から HSO_4 塩 (**2**) の転移は ClO_4 塩 (**1**) の場合とは異なり、構造の変化によるバンド絶縁体化と解釈することは不可能である。

金属相でのPauli磁化率の値 ($6 \times 10^4\text{ emu mol}^{-1}$)¹⁹⁾ が、二次元自由電子モデルを仮定して分子間移動積分から見積もられた値 ($1 \times 10^4\text{ emu mol}^{-1}$) よりも大きいことから、この塩は電子相関が強く働いている系であると考えられる。この点でバンド計算に用いた拡張Hückel法は、電子相関を完全に無視しているため不十分であり、定量性のある議論のためにはドナー分子のオンサイトクーロン反発エネルギー U と分子間移動積分 t の大きさを比較する必要があるが、単一のドナー分子について U の値を求めることは一般には難しい。しかし幸いにもこの物質では結晶中でドナー分子が三量体を形成しているため、これを一つのユニットとして有効オンサイトクーロン反発 U_{eff} を考え、これをユニット間の移動積分 t_{inter} と比較すればよい。基底状態においては、各三量体ユニットに電子が二個ずつ存在しているが (Fig. 9 左側)、そのうち一つの電子が隣の三量体ユニットに移動したとき (Fig. 9 右側) のエネルギーの不安定化が U_{eff} に相当する。三量体が電子を一個、二個、三個持っているときの基底状態のエネルギーをそれぞれ $E(1)$, $E(2)$, $E(3)$ とす

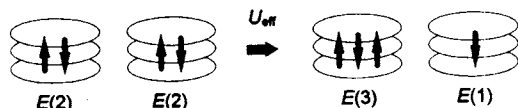


Fig. 9 Schematic drawing for estimating the effective Coulomb repulsion energy for the trimer unit of the donor molecules.

ると、有効オンサイトクーロン反発は $U_{\text{eff}} = E(1) + E(3) - 2E(2)$ と表すことができる。分子内クーロン反発 U がユニット内の分子間移動積分 t_{intra} より十分に大きいという条件の下では、この U_{eff} は Hubbard ハミルトニアンを解いて $E(n)$ を求めることにより近似的に $U_{\text{eff}} = \sqrt{2} |t_{\text{intra}}|$ と求められる¹⁹⁾。したがって電子相関効果を表すパラメータ $U_{\text{eff}}/t_{\text{inter}}$ は、ユニット内とユニット間の移動積分の比により、 $\sqrt{2} |t_{\text{intra}}/t_{\text{inter}}|$ と表すことができる。いま 105 K での分子間移動積分の値を室温と比較すると、結晶がドナー分子の積層方向により顕著に収縮することを反映して、 t_{intra} は平均で約 10 % 増加しているのに対し、 t_{inter} の増加は約 5 % にとどまっている。この結果として $U_{\text{eff}}/t_{\text{inter}}$ が増加するため、Mott 的な電子相転移が起こったものと解釈される。

ここまで述べてきたように、 $(\text{BEDT-TTF})_3(\text{ClO}_4)_2$ (**1**) の転移が構造的なものである一方、 $(\text{BEDT-TTF})_3(\text{HSO}_4)_2$ (**2**) の転移は電子的である。しかしながら、**1** と **2** とではドナー分子の配列がほぼ等しく、電子相関の効果も同等であるから、上で述べた **2** の転移機構は当然 **1** についても当てはまるはずである。ただし **1** においては、電子的な相転移が起こるよりも高い温度で、結晶内自由度の凍結に基づく構造的な相転移が起こってしまったのに対し、対イオン間に水素結合を導入することにより結晶内自由度を抑制した **2** では、**1** で構造相転移の影に隠れていた電子相関の効果が表に現れてきたということができる。

3. $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X-Sol}_{0.5}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$; $\text{Sol} = \text{TCE, DBE, DCE}$) の相転移

3.1 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ClO}_4 \cdot \text{Sol}_{0.5}$

BEDT-TTF のラジカル塩では電解酸化結晶化法による試料作成時に用いた溶媒分子が結晶中に取り込まれるなどの理由で、同一の対イオンを用いてもまったく違った構造・物性を示す塩が得られることがしばしばあり、この点が BEDT-TTF のラジカル塩の物質科学にさらなる多様性を与えている⁵⁾。支持電解質として過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを、溶媒として 1,1,2-トリクロロエタンを用いたとき、電解電流を多めに流して結晶を速く成長させると、前章で紹介した溶媒を含まない 3:2 塩 $(\text{BEDT-TTF})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (**1**) が、電流を絞って結晶をゆっくり成長させると

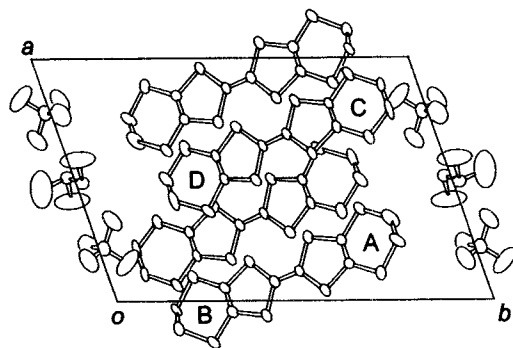


Fig. 10 Crystal structures of $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ClO}_4\text{TCE}_{0.5}$ (**3a**). For the orientationally disordered TCE molecules, only one orientation is drawn for simplicity. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

溶媒を取り込んだ 2:1 塩 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ClO}_4(\text{TCE})_{0.5}$ (**3a**, $\text{TCE} = 1,1,2$ -トリクロロエタン) が主生成物として得られることが経験的にわかっており、これらはある程度までは作り分けが可能である。

Fig. 10 に **3a** の結晶構造を示す²⁵⁾。この塩もやはりドナー分子が積層方向の π 電子雲の重なりと分子横方向の $\text{S} \cdots \text{S}$ 接触を用いて二次元的なシート構造をなしているが、3:2 塩 (**1**, **2**) のようなはっきりとした二量体・三量体構造は見られない。ドナーシートの間には対イオンと溶媒分子が挟まれており、 ClO_4^- イオンには $\text{TMTSF}_2\text{ClO}_4$ の室温相で見られるような配向の乱れ⁸⁾ は存在しない。一方溶媒の TCE 分子は反転中心上に位置しているが、この分子は反転対称が存在しないため分子の向きに乱れが生じている (Fig. 10 では図を見やすくするため、一つの向きのみを示した)。一方ドナー分子の六員環は、結晶学的に独立な 4 つのサイトのうち 3 つ (環 A, C, D) について炭素原子の熱振動楕円体の形が一方方向に異常に長くなっており、原論文²⁵⁾ では言及されていないものの実際には配座間平衡が存在しているものと考えられる。

この塩の抵抗率は室温から 25 K までは、温度依存性が少ないものの金属的挙動を示し、静磁化率において Pauli 常磁性 ($5 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$) が存在すること¹⁶⁾ と一致している。一方この温度以下の電導挙動には著しい冷却温度依存性が見られる。試料を急冷 (5 K min^{-1}) したときはそのまま 1.4 K まで金属的挙動を保つが²⁶⁾、徐冷条件 (-5 K h^{-1}) で測定を行うと急激な抵抗の上昇がみられる²⁷⁾。これは一見単なる金属-絶縁体転移に見えるが、転移後 10 K 以下 0.8 K まで抵抗がほぼ一定値を示すこと、および静磁化率には転移後も Pauli 常磁性磁化率が急冷条件における値の半分

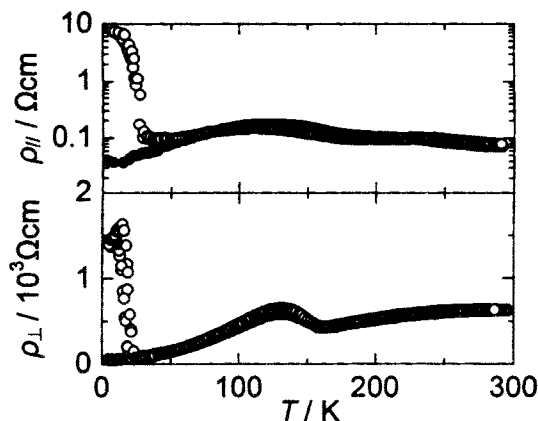


Fig. 11 Temperature dependence of the in-plane (above) and the interplanar (below) resistivity of **3a** under the rapid-cooling (●) and slow-cooling (○) conditions.

ほど残っていることから¹⁶⁾、低温相は通常の絶縁相ではありえない。しかしどのような電子状態であるかについては、現在のところはまだよく解っていない。

この転移の存否を決定するのは、転移点から遠く離れた 205 ~ 160 K の温度領域での冷却速度であり、この領域さえ徐冷条件で通過すれば他の温度範囲が急冷条件であっても 25 K で転移する。また電気抵抗のこの温度領域での挙動には、二次元電導面内の抵抗よりもむしろそれに垂直な方向の抵抗にはっきりした異常が現れている (Fig. 11)²⁸⁾。すなわち 160 K 付近において抵抗の立ち上がりが見られ、140 K で極大を示した後再び減少に転じている。この温度領域はちょうど $2a \times b \times 2c$ の超格子に対応する衛星反射の強度が急激に強くなる温度領域に対応しており²⁹⁾、抵抗異常は超格子形成による構造変化に起因すると考えられる。結晶内では二次元電導面同士は対イオン・溶媒層によって遮られているので、電導面に垂直な方向の電導機構としてはホッピング電導が妥当であるが、これは面内電導と比較してドナー分子末端六員環の運動により影響を受けやすい。室温付近ではこの部位の擬回転運動により伝導電子の面間ホッピングが有効に助けられるが、温度低下によりこの運動が停止してホッピング頻度が減少し、結果として抵抗の増大を引き起こしたものと考えられる。また 190 K から 90 K にかけて Pauli 常磁性磁化率の減少が観測されているが¹⁶⁾、これは上述の超格子構造の発達に従って Fermi 面の形が徐々に変形し状態密度が減少していくためであると解釈できる。ただしここで述べた面間抵抗の異常や超格子の発達はあまり大きな冷却速度依存性を示さないため、これがすなわち 25 K の相転移の原因であるということは現時点では

難しいと思われる。

一方その 25 K の転移であるが、抵抗の温度変化は冷却時と昇温時とで温度幅約 2.5 K のヒステリシスを伴っており (Fig. 11)、この転移が一次相転移であることが示された。またこのとき Pauli 常磁性磁化率の変化から伝導電子の数が半減したことがわかるが、抵抗率の変化を説明するためには移動度が相転移によって面内で 10^{-2} 、面間で 10^{-1} にならなければならない。これはこの転移によって結晶内にドメイン構造が多数発生した結果、ドメイン境界による散乱が増えたため面内移動度が減少し、一方面間電導はホッピング頻度が減少したと解釈することができる。以上の議論は、¹H-NMR の緩和時間測定の結果によっても裏付けられる³⁰⁾。急冷条件では緩和時間は 150 K 以下 1.4 K までは Korringa 則 ($T_1 T = \text{const.}$) に従い、系の電子的性質が金属であることを示しているが、徐冷条件の場合には 50 K 以下で緩和率 T_1^{-1} の立ち上がりが見られる。これは 25 K における相転移によるドメイン構造の成長により局在電子が増加した結果、核の緩和率が増大したためと解釈でき、電導度測定結果の解釈と矛盾しない。一方 150 K 以上においても緩和率の Korringa 則からのずれが認められるが、これはこの温度以上では伝導電子による緩和に加え、ドナー末端六員環の面外振動による緩和が加わったためとみることができる。

さて、このようにしてドナー分子の六員環の配座間平衡が相転移発現に重要な役割を果たしていることが示唆されたが、溶媒の TCE 分子の役割は何であろうか。この点について明らかにするため、溶媒を対称な 1,2-ジクロロエタン (DCE) に置換した試料 **3c** を作成し、その構造、物性を **3a** と比較した²⁸⁾。得られた試料の結晶中ではドナー分子の配列は TCE 塩と一致しているが、溶媒分子サイトの乱れは当然見られない。一方結晶学的に独立な 4 個のエチレン鎖のうち、配座に乱れがあるものは 2 個 (環 C, D) であり、TCE 塩 **3a** の 3 個から減少している。ただし **3a** の乱れている六員環のうち、環 A, D の二つは溶媒の TCE 分子の塩素原子に近接しており、これらの環の配座は TCE 分子の配向と強く相関しておりむしろ静的な乱れと考えられるため、配座の熱的な乱れの効果としてはむしろ **3c** のほうが大きいと思われる。

3c の室温付近での電導度 ($0.1 \Omega \text{cm}$)・常磁性磁化率 ($5.6 \times 10^{-4} \text{emu mol}^{-1}$) の値はいずれも **3a** とほぼ一致したが、これは両試料のドナー分子配列が類似しているためである。温度を下げていくと電導度は 182 K で結晶が割れてしまうことにより測定が不可能になったが、これは冷却速度にかかわらず再現した。またこの温度で Pauli 常磁性磁化率がほぼ消失したが、この変化が不連続的かつ温度履歴を示すことから、電導度・磁化率の変化は極めて大きな結晶構造の変化を伴った一次相転移によるものであると帰属

できる。これはDSC測定において潜熱 (7.5 kJ mol^{-1}) が観測されたことから確認できたが、転移エントロピーの値 ($40 \text{ J K mol}^{-1} = 4.8R$) は1や2よりも一桁以上大きい。六員環の各配座の席占有率をもとに配座の乱れによるエントロピーを計算すると $2.7R$ となるので、配座の秩序化がこの転移に大きな寄与を持っていることが示唆される。上述のように熱的な配座の乱れは3aと比べて3cのほうが大きいので、秩序化により結晶格子を保つことができなくなり、試料が粉々に砕けてしまうと考えることができる。残念ながらこの理由で、転移点でどういった構造変化が起こっているかをX線構造解析等で実際に調べることは極めて困難と思われる。

3.2 (BEDT-TTF)₂BF₄·Sol_{0.5}

これまで見てきたように3a, 3cいずれも相転移にドナー分子の六員環の配座平衡の秩序化が重要な役割を果たしているとみられるが、3aでは超格子発達の冷却速度依存性が小さいので、冷却速度による構造変化の差は小さく比較が難しいと予想される。ところがこの問題は、対イオンをBF₄⁻へ置換することにより解決された。

結晶化溶媒にTCE (4a), DBE (1,2-ジブプロモエタン, 4b) およびDCE (4c)を用いてラジカル塩を合成したところ、得られた塩はいずれも3aと同型であった³¹⁾。単位格子の大きさは4a (1677 Å³), 4b (1666 Å³), 4c (1655 Å³) の順に小さくなり、これはちょうど、TCE, DBE, DCE分子の大きさの順と一致する。4aにおいては3aと同様に、反転対称を持たないTCE分子が反転中心に位置しているため分子配向に乱れが存在する。またドナー分子の六員環のうち配座間平衡をもつもの数は、4a, 4b, 4cのいずれも環A, C, Dの3つであった。また4aから4cを比較すると単位格子・溶媒分子の大きさが小さくなるほど環Dの配向はより秩序化していくが、環A, Cについては明らかな傾向は認められなかった。これらをより定量的に理解するために、1, 2の場合と同様に環を構成するエチレン鎖の周りの自由空間を定義し、その体積を比較した (Table 2)。いずれの試料についても環Bの自由空間体積が他と比べて明らかに小さくなっ

Table 2 Cavity volumes (Å³) at room temperature for the ethylene-bridge groups of the dihydrodithiin rings for 4a, 4b and 4c.

	4a	4b	4c
Molecule I			
Ring A	3.18	4.24	4.68
Ring B	2.61	2.23	2.38
Molecule II			
Ring C	6.45	5.53	5.53
Ring D	3.65	4.48	4.97

ているが、これは環Bがすべての試料で配座間平衡をもたないことに相当している。また環Cの自由空間体積は溶媒依存性をもたない一方で、環Dについては溶媒分子が小さくなるほど自由空間の体積が増大しているが、これらの結果は結晶構造解析の結果と一致している。なお4aでは環A, Dの自由空間体積が異常に小さくなっているが、これはこれらの環が溶媒分子の塩素原子に近接していることから、配座が実際には溶媒分子の配向により左右されると考えれば説明できる。

4b, 4cはそれぞれ110 K, 100 Kで金属-絶縁体転移を示すが、このとき結晶に若干の割れを伴うことから、3cの場合と同様にこれらの転移は構造変化を伴う一次相転移であると考えられる。一方4aの抵抗率にはやはり3aと同様に急冷・徐冷条件で異なる挙動が得られた (Fig.12)³¹⁾。試料を急冷 (-1 K min^{-1}) した場合には試料は4 Kまで金属的挙動を示したが、徐冷 (-5 K h^{-1}) の場合は60 Kにおいて抵抗の急な立ち上がりが見られた。3aの場合と同様にこの温度以下の抵抗の温度変化は活性化型ではないので、低温相は通常の絶縁体ではない。一方面間抵抗率には、冷却速度に敏感な温度領域 ($\sim 160 \text{ K}$) でも抵抗率の冷却速度依存性がはっきりと認められるようになった。急冷条件下では抵抗率は200 K付近にブロードな極大を持ち、4 Kまで温度低下とともに抵抗率は単調に減少する。一方試料を徐冷すると、160 Kまでは急冷条件と同一の挙動を示すが、この温度で抵抗率の立ち上がりが見られ、もう一つの極大をとったあと抵抗が減少し、60 Kで転移が起こる。また試料をまず157 Kまで急冷してこの温度に保ったところ、抵抗率は急冷条件の値から徐冷条件の値へと緩和していく現象が

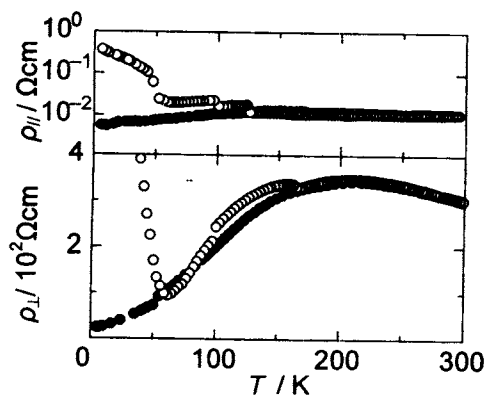


Fig. 12 Temperature dependence of the in-plane (above) and the interlayer (below) resistivity of 4a under the rapid- (●) and slow-cooling (○) conditions.

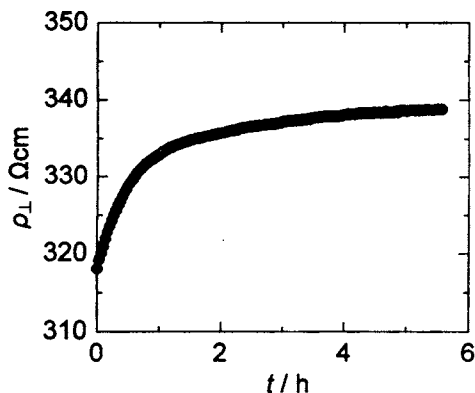


Fig. 13 Time dependence of the interlayer resistivity of the quenched 4a at 157 K.

見出された (Fig.13)。十分時間が経過した後試料を冷却すると、60 K にて相転移を示すことから、この緩和現象が 60 K での相転移の発現に必要不可欠であることも分かる。

この緩和によっておこる構造変化を明らかにするため、4a の低温結晶構造解析を以下の温度履歴により行った。測定を迅速に行うためにイメージングプレートを用いたワイセンベルクカメラを使用し、まず試料を 100 K まで急冷して強度データを測定した。100 K では強度測定に要する 3 時間の間に面間抵抗率の変化が無いことが分かっているため、強度測定の間に構造変化は起こっていないと考えてよい。その後試料を 157 K で 12 時間アニールした後、再び 100 K に冷却して測定を行った。アニール前には超格子は観測されず、結晶構造も室温と比較して顕著な差は見出されなかった。室温で乱れを持っていた六員環 A, C, D のうち、環 C のみが配座の席占有率が変化したので、熱的な配座の乱れを持っているのはこの環であり、他の二つは TCE 分子の配向と相関を持った静的な乱れであることがわかる。一方アニールを行うと $a \times b \times 2c$ の超格子が出現するとともに、環 C の運動が一つおきに秩序化した。環 C のエチレン鎖を含む自由空間の体積をアニール前後で比較すると、急冷直後のこの部位の自由空間体積は一様に $4.48 \text{ \AA}^3$ であったのに対し、アニールにより自由空間が一つおきにその体積が大小不均化 ($5.06 \text{ \AA}^3$, $3.48 \text{ \AA}^3$) することがわかり、これが環 C の部分的凍結を引き起こしたと考えられる。こうして 157 K における構造緩和の本質が結晶構造解析によって明らかになったが、ではこの構造変化がどのようにして 60 K の相転移を引き起こすのか、現在残された大きな問題である。

4. おわりに

本稿では、BEDT-TTF のラジカル塩に関して筆者らが行ってきた相転移機構の研究を中心に解説してきた。そしてこれらの塩の相転移機構においては、BEDT-TTF ドナー分子の両端に縮合している非平面六員環の配座が重要な役割を果たしていることを述べてきた。この構造の柔軟性をもつからこそ、BEDT-TTF を母体としたラジカル塩は多様な構造・物性を示し、非常に魅力ある研究対象であるということができよう。本稿がこれらの系に興味を持つ読者の参考になれば幸いである。

文 献

- 1) J. M. Williams, "Organic Superconductors", Prentice Hall, Englewood Cliffs (1992); Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '94), *Synth. Metals* **70** (1995).
- 2) T. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Cryst.* **B30**, 763 (1974).
- 3) F. Denoyer, F. Comés, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 445 (1975).
- 4) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973); M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev.* **B13**, 5111 (1976).
- 5) 森 健彦, 固体物理 **26**, 149 (1991).
- 6) G. Grüner, "Density Waves in Solids", Addison-Wesley (1994).
- 7) 長田俊人, 日本物理学会誌 **50**, 192 (1995).
- 8) G. Rindorf, H. Soling and N. Thorup, *Acta Cryst.* **B38**, 2805 (1982).
- 9) B. Gallois, A. Meresse, J. Gaultier and R. Moret, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **131**, 147 (1985).
- 10) T. Takahashi, D. Jérôme and K. Bechgaard, *J. Phys. (Paris) Lett.* **43**, L565 (1982).
- 11) P. C. W. Leung, T. J. Emge, M. A. Beno, H. H. Wang, J. M. Williams, V. Petricek and P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6184 (1985).
- 12) H. Kobayashi, R. Kato, T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 179 (1984).
- 13) T. Enoki, K. Tsujikawa, K. Suzuki, A. Uchida, Y. Ohashi, H. Yamakado, K. Yakushi and G. Saito, *Phys. Rev.* **B50**, 16287 (1994).
- 14) S. Etemad, *Phys. Rev.* **B13**, 2254 (1978).
- 15) T. Enoki, K. Imaeda, M. Kobayashi and H. Inokuchi

- and G. Saito, *Phys. Rev.* **B33**, 1553 (1986).
- 16) M. Kobayashi, T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi and G. Saito, *Phys. Rev.* **B36**, 1457 (1987).
 - 17) R. A. Craven, M. B. Salamon, G. Deasquil, R. M. Herman, G. Stucky and A. Schultz, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 79 (1974).
 - 18) 森 康彦, 私信.
 - 19) A. Miyazaki, T. Enoki, H. Uekusa, Y. Ohashi and G. Saito, *Phys. Rev.* **B55**, 6847 (1997).
 - 20) N. D. Kush, V. N. Laukhin, A. I. Schegolev, E. B. Yagubskii, E. Yu. Alikberova and R. S. Rukk, *J. Phys. I France* **1**, 1365 (1991).
 - 21) L. C. Porter, H. H. Wang, M. M. Miller and J. M. Williams, *Acta Cryst.* **C43**, 2201 (1987).
 - 22) Y. Ohashi, K. Yanagi, T. Kurihara, Y. Sasada and Y. Ohgo, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5805 (1981).
 - 23) N. Yasuda, K. Sumi, H. Shimizu, S. Fujimoto and Y. Inishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 1485 (1979).
 - 24) D. Semmingsen and J. Feder, *Solid State Commun.* **15**, 1369 (1974).
 - 25) H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki and H. Inokuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 297 (1983).
 - 26) G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi and H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **42**, 557 (1982).
 - 27) M. Kobayashi, T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi and G. Saito, *Physica* **143B**, 550 (1986).
 - 28) T. Enoki, Y. Komatsu, K. Suzuki, A. Sekine, Y. Ohashi and G. Saito, *Synth. Metals* **70**, 785 (1995).
 - 29) S. Kagoshima, J. P. Pouget, G. Saito and H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **45**, 1001 (1983).
 - 30) T. Takahashi, R. Tsuchiya, Y. Komatsu, K. Suzuki and T. Enoki, *Synth. Metals* **56**, 2507 (1993).
 - 31) T. Enoki, I. Ichikawa, A. Miyazaki and G. Saito, *Synth. Metals* **86**, in press (1997).

要 旨

BEDT-TTFラジカル塩の相転移機構について、構造解析・物性測定により検討した。 $(\text{BEDT-TTF})_3(\text{ClO}_4)_2$ では対アニオンの回転運動が171 Kにおけるこの塩の金属-絶縁体二次相転移に重要な役割を果たしている。対イオン間の水素結合によりアニオンの回転を抑制した同型物質の $(\text{BEDT-TTF})_3(\text{HSO}_4)_2$ では構造相転移が抑えられ、126 KでMott型の一次相転移が生じる。溶媒分子を含む系である $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}\cdot\text{TCE}_{0.5}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$; $\text{TCE} = 1,1,2$ -トリクロロエタン)では、25 K (ClO_4 塩)もしくは60 K (BF_4 塩)において相転移が発現するかどうかは150 ~ 200 Kの領域の冷却速度に依存するが、これは超格子構造が発達する温度でもある。 BF_4 塩について低温構造解析を行ったところ、ドナー分子末端のジヒドロジチン環の配座の乱れの部分的秩序化が見出された。