

分子性 π 電子に基づく伝導電子および局在磁気モーメントを有する $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンラジカル塩

(埼玉大理・理研・科学技術振興機構・高エネルギー加速器研究機構) 高坂洋介・山本浩史・中尾朗子・深谷敦子・田村雅史・加藤礼三

$\text{Ni}(\text{dmit})_2$ anion radical salts having conducting electrons and local magnetic moments based on molecular π -electrons (Saitama University; Faculty of Science; Department of Chemistry, RIKEN, JST-CREST, KEK) KOSAKA, Yosuke; YAMAMOTO, Hiroshi M.; NAKAO Akiko; FUKAYA Atsuko; TAMURA Masafumi; KATO, Reizo

α -(Me-3,5-DIP)[$\text{Ni}(\text{dmit})_2$]₂ (Me-3,5-DIP = *N*-methyl-3,5-diiodopyridinium) は、局在スピンと伝導電子を持ち、それらがいずれも $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンの π 電子に由来する分子磁性伝導体である。これは、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンが単位格子内で、結晶学的に独立な2つの層 (Layer I, II) を形成し、それぞれの層が Mott 絶縁化状態、二次元金属状態にあるためである。カチオンと $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 間の超分子 I...S 相互作用が、このような特異な構造の形成に影響を与えていると考えられる。¹ 構造の変化が及ぼす物性変化を調べるため、(Me-3,5-DIP)⁺ 上のヨウ素の1つを臭素に置換した (Me-3,5-BIP)⁺ (*N*-methyl-3,5-bromiodopyridinium) を合成し、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンラジカル塩を作成した。

得られた結晶 α -(Me-3,5-BIP)[$\text{Ni}(\text{dmit})_2$]₂ は、 α -DIP 塩と同形である (Fig. 1)。カチオンを臭素置換したことにより、単位格子の体積は約 2% 縮小している。カチオンの向きには結晶学的乱れがあり、2種類存在する (Site A:B = 67:33)。カチオン上のヨウ素および臭素は、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 分子末端のチオケトンと超分子 X...S 相互作用 (X = I, Br) しており、その距離は 3.26 および 3.50 Å である。Layer I は、 α -DIP 塩と同様に Mott 絶縁化状態であることが tight-binding 計算より示唆されるが、各二量体間の重なり積分の値はいずれも増大している。これは、単位格子の縮小に起因している。一方 Layer II では、重なり積分の値に α -DIP 塩との大きな違いはなく、二次元金属状態であることが示唆される。実際、電気抵抗は二次元金属的に振る舞う。ヘリウム温度付近では面内と面間の抵抗率の値に 10³ ほどの開きがあり、Layer I が分厚い絶縁層の役割を果たしていることを示している。しかし、抵抗率の絶対値は、各軸方向とも α -DIP 塩と比べて 1 桁近く大きい。これは、カチオンの結晶学的乱れが原因であると考えられる。一方磁化率は、高温付近では Curie-Weiss 的に上昇するが、 α -DIP 塩で見られた 20 K 付近からの減少はなく、逆に 10 K 付近から急激に増大する。当日は、低温における結晶構造についても議論する予定である。

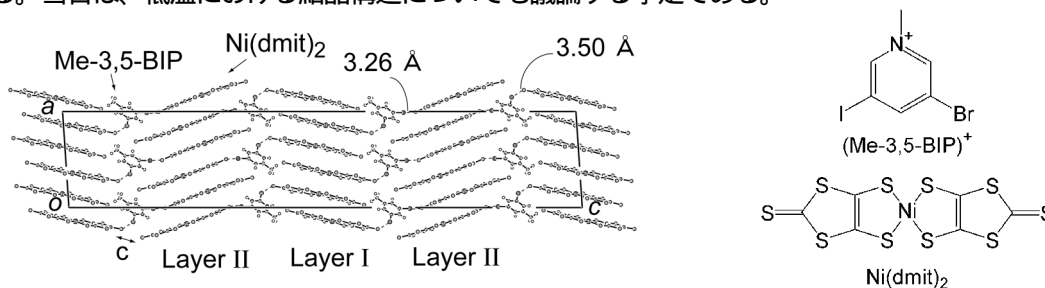


Fig. 1 Crystal structure of α -(Me-3,5-BIP)[$\text{Ni}(\text{dmit})_2$]₂: Monoclinic, $C2/c$, $a = 14.22(4)$, $b = 6.44(1)$, $c = 76.15(2)$ Å, $\beta = 93.84(9)^\circ$, $V = 6952.65$ Å³, $Z = 8$, $R = 0.071$.

1) Y. Kosaka *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.