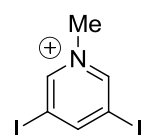


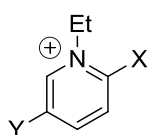
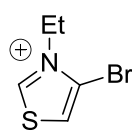
Bi-layer 構造を有する Ni(dmit)₂ アニオンラジカル塩の開発(¹理研、²JST さきがけ、³東工大、⁴東邦大院理)○草本 哲郎¹, 山本 浩史^{1,2,3}, 田嶋 尚也⁴, 大島 勇吾¹,
山下 智史¹, 加藤 礼三¹

【序】我々は近年の研究において、alkyl-dihalopyridinium をカチオンとする Ni(dmit)₂ アニオンラジカル塩が、単一の結晶内に二種類の異なったアニオンラジカル層を有している、すなわち「Bi-layer 系」を構築していることを明らかにした。例えば(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ は二次元遍歴電子系を形成する層と Mott 絶縁化に由来する局在スピン系を形成する層を同一結晶内に有し、一種類のπラジカル (Ni(dmit)₂ アニオンラジカル) が二つの異なった物性 (金属伝導性と局在スピン磁性) を示すユニークな分子性導体である。一方(Et-2,5-DBrP)[Ni(dmit)₂]₂ では、結晶内に存在する二種類のアニオン層が共に Mott 絶縁化状態にある。さらに Et-2,5-DBrP カチオンの 2 位の臭素原子をヨウ素原子に置換したカチオンを含む塩(Et-2I-5BrP)[Ni(dmit)₂]₂ は、(Et-2,5-DBrP)[Ni(dmit)₂]₂ と同様の Bi-layer 構造を有するものの、両塩の低温における磁気挙動は大きく異なることがわかっている。これらの塩では、電子間 (スピン間) に有効な相互作用が働いているものの、極低温部 (< 1 K) においても磁気的な長距離秩序化を示さない。我々はこれが Bi-layer 系の特長の一つであると考えており、このような Bi-layer 系独自の性質の解明、およびそれに基づく新奇な物性の開拓を目指して研究を進めている。

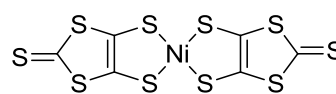
本研究では、Bi-layer 構造を有する新規な Ni(dmit)₂ アニオンラジカル塩の開発を目的として、alkyl-halothiazolium カチオンに注目した。このカチオンは alkyl-dihalopyridinium カチオンよりも分子サイズが小さいことから、結晶内において Ni(dmit)₂ アニオンラジカルがより密に集積されることが予想される。我々は今までの研究結果から、カチオンのハロゲン原子とアニオンの硫黄原子間に働くハロゲン結合が、Bi-layer 構造の形成に重要であることを明らかにしたが、alkyl-halothiazolium を用いた場合、ハロゲン結合のみならず、カチオンのヘテロ 5 員環上の硫黄原子とアニオンの硫黄原子間に働く超分子的相互作用も期待できる。本発表では、Et-4BrT カチオンを有する新規な bi-layer 系アニオンラジカル塩 (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の構造、物性、および電子状態について報告する。



Me-3,5-DIP

Et-2,5-DBrP: X = Y = Br
Et-2I-5BrP: X = I, Y = Br

Et-4BrT

Ni(dmit)₂

【実験結果および考察】(Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂は、アセトン中 Et-4BrT·BF₄を支持電解質として(ⁿBu₄N)[Ni(dmit)₂]を室温で電解酸化することにより黒色板状結晶として得られた。

単結晶 X 線構造解析から明らかになった(Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の分子構造および結晶構造をそれぞれ図 1(a)および(b)に示す。[Crystal data for (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂: Triclinic, P-1, $a = 6.5660(2)$, $b = 8.4210(4)$, $c = 32.428(2)$ Å, $\alpha = 89.829(6)$, $\beta = 86.613(7)$, $\gamma = 73.639(4)^\circ$, $V = 1717.2(1)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.0295$, $R_w = 0.0570$, $GOF = 0.922$] 単格子中には結晶学的に独立な二つの Ni(dmit)₂ アニオン(AおよびB)と一つのカチオンが存在しており、アニオン A、B がそれぞれ独立した層 (A および B 層) を形成していた。アニオン A、B の結合長の比較より、両アニオン共に-0.5 価であると予想された。アニオン A の末端の硫黄原子とカチオンの臭素原子間距離 (3.224(1) Å) は硫黄原子と臭素原子の van der Waals 半径の和 (3.65 Å) よりも短く、有効なハロゲン結合の存在が示唆された。一方アニオン B の末端の硫黄原子とカチオンのヘテロ5員環上の硫黄原子間にも短い原子間距離 (3.485(2) Å および 3.474(2) Å) が見られ、ハロゲン結合と同様のルイス酸-塩基的な相互作用が両硫黄原子間に働いていることが予想された。アニオン A-B 間には原子間距離はみられなかった。

拡張ヒュッケル法による分子軌道計算により各アニオン間の重なり積分を求めた。その結果 A 層ではアニオンが二量体を形成し、二量体が一次元的に相互作用している一方、B 層ではアニオンが二量体を形成しているものの、二量体間に二次元的な相互作用が働いていることが示唆された。強束縛近似バンド計算により各層のバンド構造を計算したところ、A 層では一次元的なフェルミ面が、B 層は二次元的なフェルミ面が算出されたが、両層ともに実効的に half-filled バンドを形成しており、特に狭いバンド幅 (≈ 50 meV) を有する A 層は、Mott 絶縁化状態であることが予想された。

(Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の b 軸方向の電気伝導度を 4 端子法により測定した (図 2)。室温の伝導度は約 2 S cm^{-1} であり、室温から 100 K にかけて半導体的な伝導挙動 ($E_a = 5$ meV) であったが、80 K 以下の温度において電気抵抗の急激な増加が観測された。

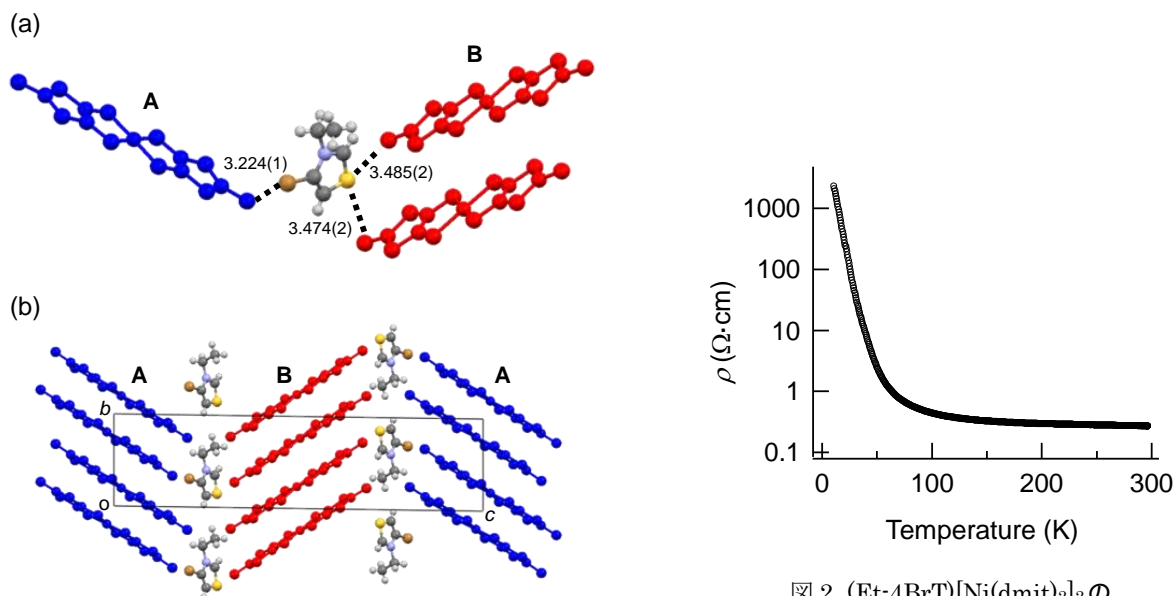


図 1. (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の(a)分子構造および(b)結晶構造。
点線、数値はそれぞれ原子間接触、距離 (Å) を示す。

図 2. (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の
電気伝導度 (b 軸方向)。