

1C11

## 白金 dmit 錯体系分子性導体における二量化ギャップおよび 三角格子構造の制御

(理研<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup>) 野村 光城<sup>1</sup>, 圓谷 貴夫<sup>1,2</sup>, Majed Abdel Jawad<sup>1</sup>, 崔 亨波<sup>1</sup>,  
宮崎 剛<sup>2</sup>, 加藤 礼三<sup>1</sup>

### Control of Dimerization Gap and Triangular Lattice in Conducting Platinum-dmit Salts

(RIKEN<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>) Mitsushiro Nomura<sup>1</sup>, Takao Tsumuraya<sup>1,2</sup>, Majed Abdel Jawad<sup>1</sup>,  
Hengbo Cui<sup>1</sup>, Tsuyoshi Miyazaki<sup>2</sup>, Reizo Kato<sup>1</sup>

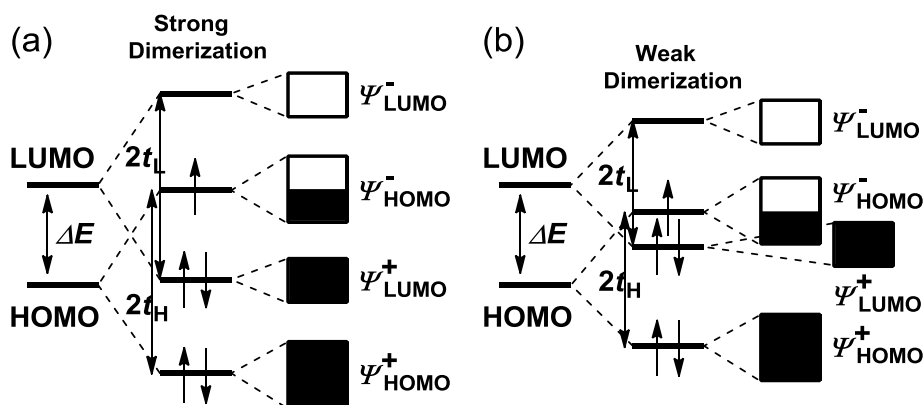
**【研究背景】**パラジウムジチオレン錯体[Pd(dmit)<sub>2</sub>] (dmit = 1,3- dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)のラジカルアニオン塩は、常圧では通常モット (Mott) 絶縁体である。この錯体分子の二量化によって形成されるエネルギーギャップ (二量化ギャップ =  $2t_H$  or  $2t_L$ ) は、単量体の HOMO-LUMO ギャップ ( $\Delta E$ ) よりも大きい (Fig. 1)。このため、二量体ユニット[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>では反結合性 HOMO ペアと結合性 LUMO ペアとのレベルの逆転が起こる (Fig. 1(a))。また、二量体[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>ユニットが三角格子を形成するため、強い電子相関とスピンプラストレーションが競合・共存する。その電子物性は、物理的外部刺激や化学修飾 (化学圧力) などの効果により緻密に制御することが可能であり、四級オニウムカチオン  $R_4Z^+$  を有する  $(R_4Z)[Pd(dmit)_2]_2$  塩 (R = Me, Et) においては、アルキル基 R を修飾することで基本的な結晶構造を変えることなく、二量体[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>間の HOMO...HOMO トランスファ積分 ( $t_B, t_s, t_r$  in Fig. 2), つまり三角格子の異方性を制御できることがわかっている<sup>(1)</sup>。一方、二量体内の HOMO...HOMO トランスファ積分 ( $t_H$  in Fig. 2) に関しては、カチオン修飾の効果が非常に小さい。しかし、 $t_H$  の値を制御することは、上記の二量化ギャップあるいは HOMO バンドと LUMO バンドの重なりなどを制御できることを意味しており、2次元モット系分子性導体の緻密な電子物性制御のために重要な要素の1つである。我々は以前、[Pd(dmit)<sub>2</sub>]分子の中心金属を白金に変えることで、結晶の基本構造を保持したまま  $t_H$  を効果的に小さくできることを見出した。さらに、対カチオンのテトラメチルオニウムカチオン  $Me_4Z^+$  (Z = N, P, As, Sb) の種類を変えることで、二量体[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>内の  $t_H$  はカチオンのサイズに対して柔軟に変化することも報告している<sup>(2)</sup>。そこで本研究では、エチル基を含む対カチオン (Fig. 3) を [Pt(dmit)<sub>2</sub>]塩に導入し、カチオンのサイズ効果等による構造制御と物性について検討した。以前行われた  $Me_4Z^+$ 塩のデータと合わせて報告する。

**【結果と考察】**対カチオンとして  $EtMe_3P^+$ ,  $EtMe_3As^+$ ,  $EtMe_3Sb^+$ ,  $Et_2Me_2P^+$  および  $Et_2Me_2As^+$  を有する [Pt(dmit)<sub>2</sub>]塩を、電解酸化あるいは空気酸化によって作成した (Fig. 3)。  $EtMe_3P^+$ 塩の主生成物は空間群  $P2_1/m$  を有する結晶であり、2つの等価な伝導層を持ち、各層における分子積層方向は互いに平行である。一方、他のカチオン塩は空間群  $C2/c$  を有する  $\beta$ ,  $\gamma$  あるいは  $\beta'$  型の結晶であり、2つの伝導層は等価であり、立体交差型カラム構造である。また、Fig. 3のすべての [Pt(dmit)<sub>2</sub>]塩は同じカチオンを有する [Pd(dmit)<sub>2</sub>]塩と同形であった。

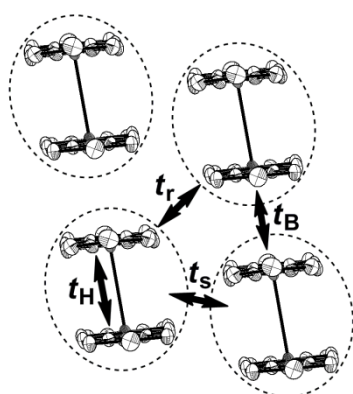
結晶中における二量体[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>内の Pt-Pt 距離は、 $P2_1/m$ - $EtMe_3P^+$ 塩の 3.156 Å が最も短く、 $\beta'$ 塩の中では 3.182 Å ( $Et_2Me_2P^+$ 塩) から 3.308 Å ( $Me_4P^+$ 塩) まで柔軟に変化することがわか

った。それに伴い、二量体内トランスファ積分  $t_H$  は、413 meV (EtMe<sub>3</sub>P<sup>+</sup>塩) から 359 meV (Me<sub>4</sub>P<sup>+</sup>塩) まで幅広く変化する。一方、[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の場合は、 $t_H$  が 436 meV から 449 meV の比較的狭い範囲内で変化する<sup>(3)</sup>。β'塩の中では、カチオンのサイズが小さいほど  $t_H$  が小さくなることより、[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> のβ'-Me<sub>4</sub>P<sup>+</sup>およびβ'-Me<sub>4</sub>As<sup>+</sup>塩においては、その二量化ギャップが他の塩に比べて小さい。その結果、反結合性 HOMO ペアと結合性 LUMO ペアのレベルが互いに接近し、HOMO バンドと LUMO バンドが重なると予想される (Fig. 1(b))。

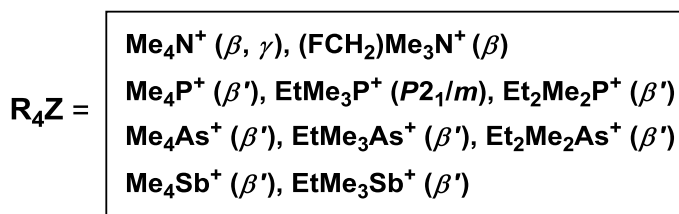
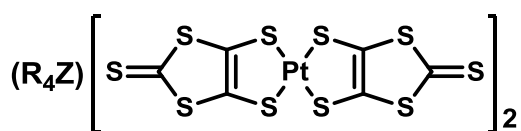
今回得られた[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の EtMe<sub>3</sub>Z<sup>+</sup>塩および Et<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Z<sup>+</sup>塩は、常圧下・高温領域において金属的振る舞いを示した。これらの結果は、以前報告した[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の Me<sub>4</sub>Z<sup>+</sup>塩 (Z = P, As, Sb) の金属的挙動と類似している<sup>(2)</sup>。すなわち、[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の電気的性質は、常圧下モット絶縁体である[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> のそれとは大きく異なる。[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 塩 (Fig. 3) は 150-220 K の範囲内で金属-絶縁体転移を起こすが、低温領域では電荷秩序状態を形成していることがわかった。また、その相転移温度は対カチオンの種類によって異なる。すべての[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 塩は数 kbar の静水圧により絶縁化するが、これは圧力効果により二量化が強くなることで、モット絶縁状態に移行するものと示唆される。



**Fig. 1.** (a) 強く二量化した (R<sub>4</sub>Z)[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 塩のバンド構造, (b) 弱く二量化した (Me<sub>4</sub>P)[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 塩のバンド構造 ( $2t_H$ ,  $2t_L$ : 二量化ギャップ,  $\Delta E$ : [M(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 単量体の HOMO-LUMO ギャップ)



**Fig. 2.** 二量体[M(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> が形成する三角格子構造 ( $t_H$ : 二量体内トランスファ積分,  $t_B$ ,  $t_s$ ,  $t_r$ : 二量体間トランスファ積分)



**Fig. 3.** 四級の対カチオンを有する[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>塩 (カッコ内は結晶のタイプあるいは空間群)