

三角 π ラジカルがつくる 3 次元結晶の低温物性

(名大院理¹, 名大 VBL², 千葉大融合科学³, 名大物質国際研⁴)

○水野麻人¹, 珠玖良昭², 水津理恵³, 松下未知雄¹, 土射津昌久¹, 和田信雄¹, 阿波賀邦夫^{1,4}

Low-temperature physical properties of the 3D structures formed by triangular π radicals

(Grad. Sch. of Sci.¹, VBL², RCMS⁴, Nagoya Univ.; Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.³)

○Asato Mizuno¹, Yoshiaki Shuku², Rie Suizu³,

Michio M. Matsushita¹, Masahisa Tsuchiizu¹, Nobuo Wada¹, Kunio Awaga^{1,4}

【序】有機伝導体・磁性体は、次元性の向上とともに、1次元金属から3次元超伝導体へと発展を遂げてきた。近年では、次元性に加えて、格子の幾何学的構造を反映したカゴメ格子反強磁性や三角格子でのスピン液体等が注目を集めている。 K_4 カーボン(sp^2 , キラル, 図 1(a))は、数学者砂田により予測された新しい3次元構造をもつ炭素同素体であり[1]、 sp^2 炭素どうしがねじれて結合することで(図 1(b))、10員環を基本とする3次元構造をつくる。 K_4 構造は、ダイヤモンド(sp^3)構造と同様の非常に高い対称性「強等方性」をもつ唯一の3次元構造であると証明されている特異なものである[1]。一方で、絶縁体であるダイヤモンドとは対照的に、 K_4 カーボンは金属的伝導性をもつことが予想されており[2]、大変興味深い。我々は、 K_4 構造を有機ラジカルにより構築するため、三角形アクセプター分子(-)-NDI- Δ (NDI:naphthalene diimide, 図 2, [3])に注目した。この分子は、3つのNDI部位のスルースペース相互作用により、高い還元能(6電子)と分子全体への電子の非局在化を示す。分子間の π - π 相互作用を誘起するため、高いアクセプター性を利用してラジカルアニオンに還元し、ラジカル間の交換相互作用による3次元結晶の構築を行った。磁気・電子物性、比熱の評価とともに、2K以下の低温における磁気特性を調べ、三角分子構造の物性への影響について詳細な検討を行った。

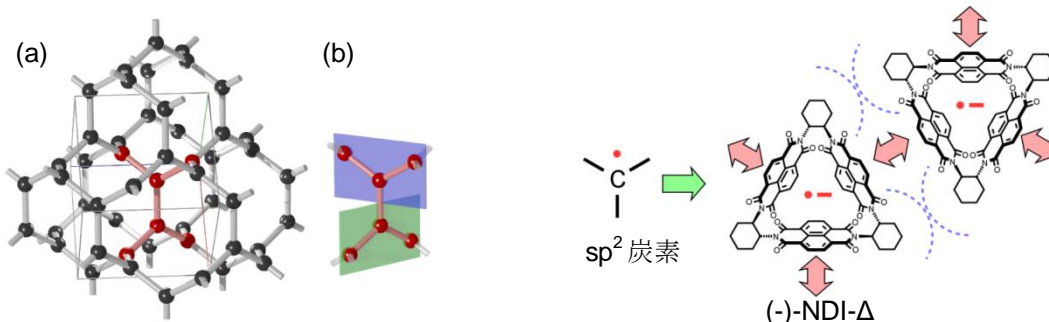


図 1 K_4 カーボンの(a)結晶構造及び(b)局所構造

図 2 sp^2 炭素と(-)-NDI- Δ の結合様式の比較

【実験】(-)-NDI- Δ を既報の方法に従い合成した[3]。(-)-NDI- Δ を電気分解法により還元することでラジカルアニオン結晶を作成した。得られたラジカルアニオン塩について単結晶 X 線構造解析、バンド計算、磁気、伝導度、及び比熱測定、更に低温(2 K 以下)における磁気測定を行った。

【結果と考察】溶媒として炭酸プロピレンを、電解質として $Rb \cdot ClO_4$ を用いて電気分解法により得られた結晶の結晶構造を図 3(a)に示す。この構造は、(-)-NDI- Δ 及びカチオン以外を SQUEEZE して解析した。(-)-NDI- Δ がつくる構造は K_4 構造(sp^2 炭素一個を(-)-NDI- Δ 一分子で置換)であることが確かめられた。この構造の特筆すべき点は、分子内及び分子間の空間からなる3次元ポーラス構造、並びに最隣接分子間におけるただ一種類の相互作用(図 3(b))により3次元構造が形成されていることである。この塩における(-)-NDI- Δ の価数は、Rb イオンが(-)-NDI- Δ に(-)-NDI- Δ :Rb =

1:1.4 の比で隣接していることから-1.4 価であることが示唆される。価数について更なる知見を得るため、結晶化条件を検討した結果、溶媒としてビス(2-メトキシエチル)エーテル、電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBA・ClO₄)を用いたときにも、同様のセルパラメータを有する K₄ 結晶が得られた。このとき、(-)-NDI-Δ 近傍に TBA イオンが(-)-NDI-Δ:TBA = 1:1.5 で存在していることから(-)-NDI-Δ が-1.5 価であることが示唆される。

得られた価数を基に、この構造における物性の検討を行った。(-)-NDI-Δ が-1.5 価である場合、NDI 1 ユニットあたり、-0.5 価であり、分子間ダイマー(図 3(b)紫丸)に 1 電子が存在するダイマーモデルで考えることができる。このとき、不対電子を紫丸として図 3(a)の構造を書き直すと、三角形が頂点共有したハイパーカゴメ格子(図 4)とみなせるため、フラストレーション系となりうる。ハイパーカゴメ格子のフラストレーション系として、無機物では Na₄Ir₃O₈ が知られているが[4]、有機ラジカルを用いたハイパーカゴメ格子はこれが初めてである。

伝導度測定を行った結果、これらの塩は絶縁体であり、ダイマーモデルで考えたときのダイマーモット絶縁体としてつじつまがあう。我々は、このラジカルアニオン塩がスピン液体である可能性を検討するため、上述の TBA 塩において、0.1 K までの磁化率測定、2 K までの比熱測定を行った。磁化率測定(図 5)では、低温でのフリースピンを全体の磁化率から差し引いた後、高温側のデータから見積もったワイス温度 $\theta = -15$ K の 30 分の 1 の温度(0.5 K)まで有限の磁化率が存在し、比熱測定では、絶縁体であるにもかかわらず、有限の電子比熱係数がみられた。これらの結果は、この 3 次元系の基底状態がスピン液体であることを示唆している。当日は、スピン液体の可能性についての詳細な議論とともに、K₄ 構造以外の 3 次元構造の結晶についても、その構造及び磁気・電子特性を報告する予定である。

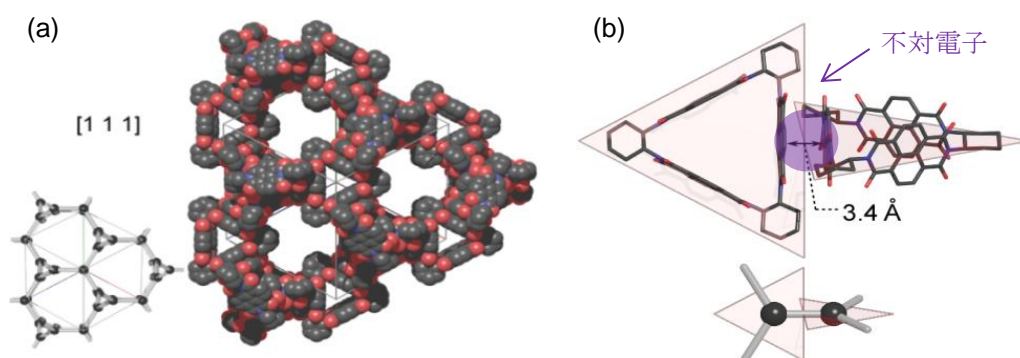


図3 炭素及び(-)-NDI-ΔがつくるK₄構造の(a)[111]方向からみた結晶構造及び(b)分子間相互作用

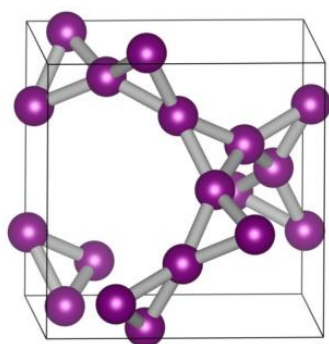


図4 ハイパーカゴメ格子
(紫丸 = 分子間ダイマー)

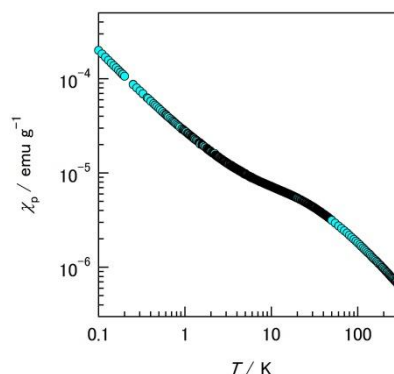


図5 磁化率の温度依存性
(0.1 K – 300 K)

[1] T. Sunada, *Notices Amer. Math. Soc.* 2008, **55**, 208.

[2] M. Itoh, et al., *Phys. Rev. Lett.* 2009, **102**, 055703(1).

[3] S. T. Schneebeli, J. F. Stoddart, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 13100.

[4] Y. Okamoto, et al., *Phys. Rev. Lett.* 2007, **99**, 137207.