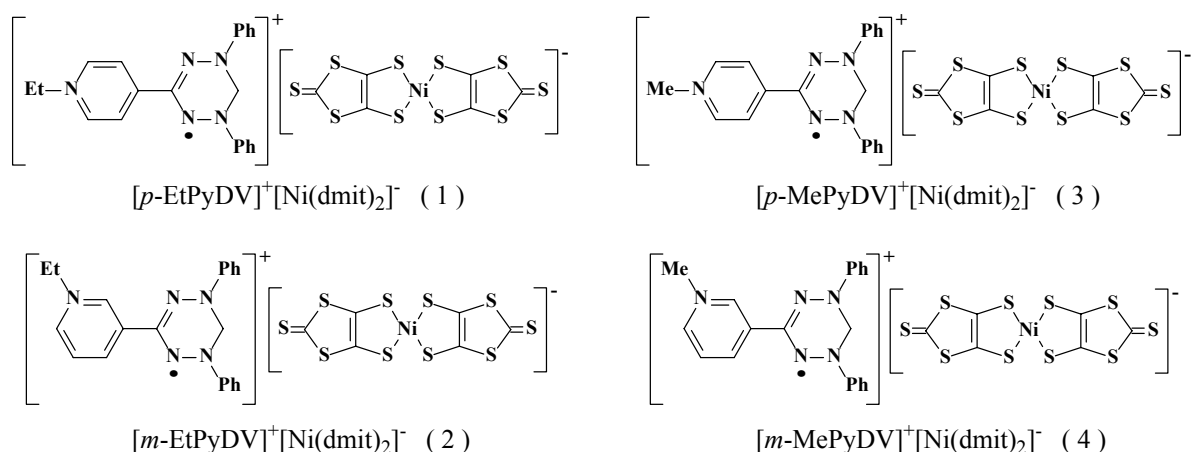


[1] 緒言

近年、強磁性と伝導性の両機能を備えた新しい機能性材料の開発に興味を持たれている。例えば、分子性錯体による反強磁性超伝導体¹⁾や強磁性金属²⁾の例が報告されているが、その数は大変限られている。そこで本研究においては、分子内に正電荷中心を有するフェルダジラジカルカチオンと $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}$) アニオンとの塩(see Fig. 1)を合成し、その磁化率 (χ_M)、ESR、伝導率(σ)の測定及び結晶構造解析を行ったところ、多くの磁気半導体を得ることに成功した。³⁾

[2] 合成

フェルダジラジカルカチオンのヨウ化物塩 ($[\text{V}]^+\text{I}^-$ ($\text{V} = 1, 2, 3, 4$)) と $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ を CH_3OH 中で反応させ、4 種の (1:1) 塩 ($[\text{1}]^+[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (1)、 $[\text{2}]^+[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (2)、 $[\text{3}]^+[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (3)、 $[\text{4}]^+[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ (4) (see Fig. 1)を合成した。また、(1:1)Ni 塩(1)–(4)の空気酸化により、(1:3)Ni 塩 ($[\text{V}]^+[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3^-$)を得た。各 4 種の (2:1)Pd 塩および(1:3)Pd 塩の合成も同様な方法で行なった。



[3] 結果と考察

(1:1)Ni 塩(1)の結晶構造を Fig. 1 に示した。 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンは dimer を形成し、更に、その上下に存在する 2 個のフェルダジ分子 (V(A)と V(B)) によって挟まれているため、磁気的に見て Linear tetramer 構造を取っている事が分かる。Fig. 2 に 4 種の (1:1)Ni 塩(1)–(4)の $\chi_M T - T$ plot を示す。 Ni 塩(1)の χ_M は、Linear tetramer model で、Table 1 に示した $2J_1$, $2J_2$ の値を用いると、旨く説明できる。 Ni 塩(3)も(1)と似た χ_M を示すので、同様な構造が期待される。

Fig. 2 に示した、(1:1)Ni 塩(2)の 300 K における $\chi_M T$ の値が 0.376 K emu/mol よりも大きな値を示すことから、 $[\text{2}]^+$ カチオン、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンの両スピンの磁性に寄与していることが分かる。 χ_M の変化は[1]式に示すような二つの系からの寄与の和で説明することが出来る。S-T は Singlet-Triplet 平衡モデルを意味する。

$$\chi_M(T) = \chi_{\text{1D-Ferro}}(T) + \chi_{\text{S-T}}(T) \quad [1]$$

$\text{Ni}(\text{dmit})_2$ は dimer 構造を取り、フェルダジラジカル分子間には 1 次元的な正の交換相互作用 ($2J/k_B = +6.0$ K) が働いていると考えられる。

また、(1:1)Ni 塩(4)の χ_M は100 Kに broad なピークを示し、Table 1 に示したような交換相互作用の値を有する 1D Alternating linear chain model で説明する事が出来る。

Table 1 にまとめたように、(1:1)Ni 塩(1)–(4)の室温における伝導度(σ_{RT})と活性化エネルギー(E_A)から、4 種の Ni 塩が全て半導体的性質を示すことが分かる。通常、(1:1)塩は絶縁体となるにも係わらず、(1:1)Ni 塩が半導体的性質を示すのは、フェルダジルカチオンと Ni(dmit)₂ アニオン間に働く大きな交換相互作用により、電気伝導の際に生じる On-site Coulomb repulsion が弱くなるためと考えられる。

空気酸化により得られた全ての(1:3)Ni 塩と(1:3)Pd 塩は半導体的性質を示した。従って、これらの塩は全て磁気半導体である事が明らかになった。今後、加圧下での伝導性の測定を行い、この中から金属や超伝導体となるものを見出す予定である。

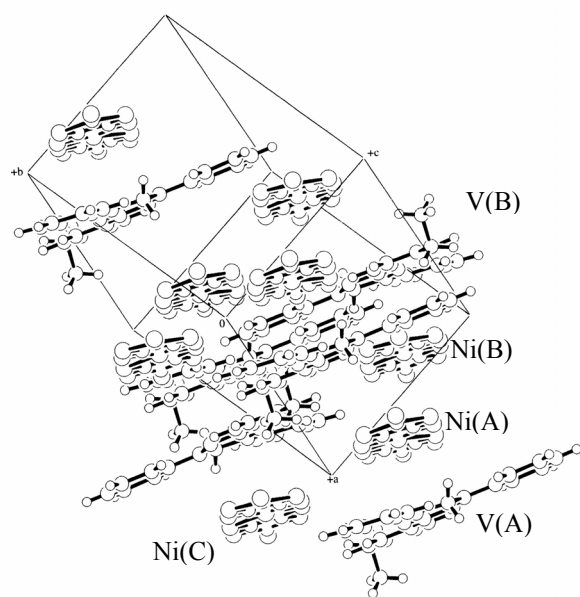


Fig. 1 Crystal structure of (1)

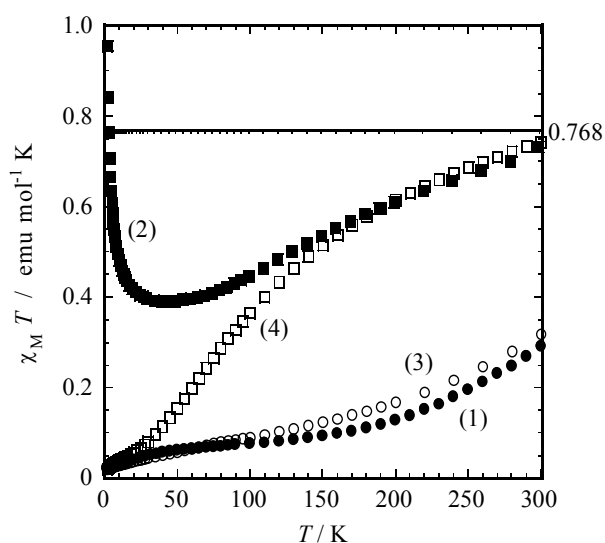


Fig. 2 $\chi_M T$ vs. T plot

Table 1 Conductivity (σ_{RT}), activation energy (E_A), $\chi_M T$ value (at 300 K), and magnetism of (1:1) Ni salts (1) – (4).

Salts	σ_{RT}	E_A	$\chi_M T$	Magnetism
	$S\ cm^{-1}$	eV	K emu/mol	
(1)	2.3×10^{-5}	0.28	0.293	Linear tetramer ($2J_1/k_B = -790\ K$, $2J_2/k_B = -300\ K$) + Curie impurity (3.9%)
(2)	1.1×10^{-3}	0.52	0.735	1D-Ferro ($2J/k_B = +6.0\ K$) + S-T ($2J/k_B = -290\ K$)
(3)	1.4×10^{-5}	0.21	0.318	Linear tetramer
(4)	5.4×10^{-6}	0.33	0.742	Alternating Chain ($T_{max} = 100\ K$, $2J_1/k_B = -165\ K$, $\alpha = J_2/J_1 = 0.6$) + Curie impurity (2.7%)

References

- 1) E. Ojima, H. Fujiwara, K. Kato, H. Kobayashi, H. Tanaka, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5581 (1999).
- 2) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, and V. Laukhin, *Nature*, **408**, 447 (2000).
- 3) K. Mukai, T. Hatanaka, N. Senba, T. Sugimoto, N. Azuma, *et al. Inorg. Chem.*, **41**, 5066 (2002).