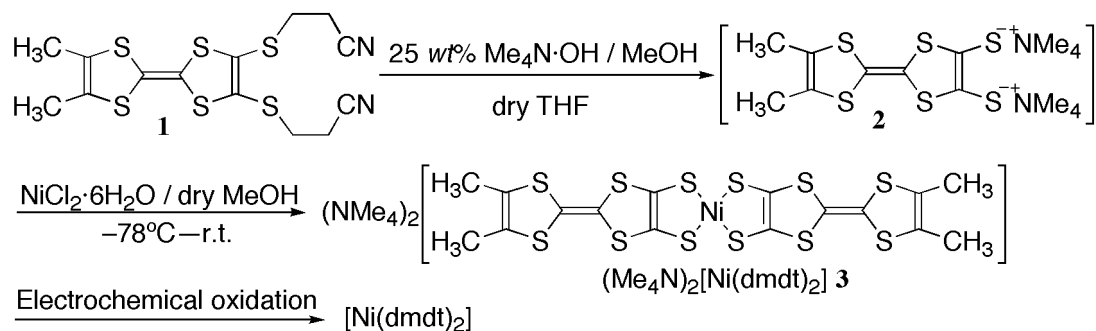


(東大院理¹・産総研²・分子研³・科技団 CREST⁴) ○鈴木和佳子^{1,*}, 藤原絵美子^{1,*}, 小林昭子^{1,*}, 田中寿², 藤原秀紀^{3,4}, 岡野芳則³, 小林速男^{3,4}

【序】分子性結晶の金属化には、(1) 有機分子を配列させバンドをつくらせるプロセスと(2) バンドを形成している分子と異種の化学種(分子やイオン)との間で電荷移動を行わせ、バンド内にキャリアを発生させるプロセスが必要である。従って、中性単一分子のみではキャリアの発生は極めて困難であるため、単一成分で構成された分子性金属の合成は難しいという考えた方が一般的であった。しかしながら、我々は、0.6 K まで安定な金属状態を保つ中性単一分子で構成されたニッケル錯体[Ni(tmdt)₂] (tmdt = trimethylenetetraethiafulvalenedithiolate) を得ることに成功し、強束縛近似バンド計算とド・ハース効果の測定結果から、[Ni(tmdt)₂]が三次元のフェルミ面を有した三次元金属であることを明らかにした。今回、X 線結晶構造解析により、類似のニッケル錯体[Ni(dmdt)₂] (dmdt = dimethyltetraethiafulvalenedithiolate) の結晶構造が明らかになったので、その詳細について報告する。このニッケル錯体については、以前加圧成形試料の伝導性や磁性を報告しており、230 K まで金属状態を保つことや ($\rho_{xx} = 200 \text{ S cm}^{-1}$)、Pauli 常磁性的な挙動を示すことがわかっている。

【実験】合成は、以下のスキームに従って行った。まず、保護基のついた TTF 誘導体 **1** を THF 中、25 wt% 水酸化テトラメチルアンモニウム/メタノール溶液で処理し、アンモニウム塩 **2** を発生させた。これを塩化ニッケル・六水和物のメタノール溶液と反応させることにより、空气中で不安定な(NMe₄)₂[Ni(dmdt)₂] **3** がピンク色粉末として得られた。ニッケル錯体 **3** を過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを含むアセトニトリル中で3週間、定電流電解法(0.5 □A)で酸化することにより、[Ni(dmdt)₂]が黒色の微小な針状結晶として得られた。この錯体の X 線結晶構造解析は、高輝度 X 線発生装置と X 線集光ミラーを組み合わせた CCD 型単結晶 X 線回折装置を用いて行われた。Crystal data for [Ni(dmdt)₂]: C₁₆H₁₂S₁₂Ni, triclinic, *P*□1, 0.06 □ 0.02 □ 0.01 mm³, *a* = 6.620(4), *b* = 7.615(6), *c* = 11.561(8) Å, □ = 86.46(7), □ = 74.22(5), □ = 79.43(6)°, *V* = 551.2(8) Å³, *Z* = 1, *R* = 0.076, *R_w* = 0.057.



【結果及び考察】 $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ の分子構造を Fig. 1 に示す。 $\text{Ni}(\text{dmdt})_2$ 分子は、分子全体がほぼ平面構造をとることがわかった。 Ni-S の平均結合距離は、 $2.173(4) \text{ \AA}$ であり、 S1-Ni-S2 の角度は $92.15(15)^\circ$ であった。 $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ の結晶構造を Fig. 2 に示す。1つの $\text{Ni}(\text{dmdt})_2$ 分子が、 $[0\ 0\ 1]$ 方向と $[0\ 1\ 1]$ 方向の二方向に $3.44 \text{ \AA}$ と $3.74 \text{ \AA}$ の分子間面間距離で積層していた。また、side-by-side 方向にファンデルワールス半径の和以内 ($< 3.7 \text{ \AA}$) の $\text{S}\cdots\text{S}$ 近接距離がみられた。

得られた $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ の結晶構造をもとに、拡張 Hückel 法を用いて重なり積分を求めた (Table 1)。更に重なり積分の値を用いて、HOMO-LUMO ギャップの値を $0-1 \text{ eV}$ の範囲で変化させて、強束縛近似バンド計算を行った。重なり積分の値から、この錯体では、分子積層方向に強い分子間相互作用がある可能性が示唆された。また、 $[1\ 0\ 1]$ 方向 (tP1 , tP2) と $[1\ 1\ 1]$ 方向 (tQ1 , tQ2) にも、比較的大きな重なり積分がみられた。

バンド計算の結果は、HOMO-LUMO ギャップが $0.05-0.48 \text{ eV}$ の場合に、フェルミ面が存在している可能性があることを示した。HOMO-LUMO ギャップの値が 0.1 eV である場合の状態密度分布図を Fig. 3 に示す。Fig. 3 に示されているように、HOMO 由来のバンドと LUMO 由来のバンドがフェルミ準位を横切り、正孔と電子に対応する2種類のフェルミ面が存在することがわかった。以上の結果から、 $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ は金属であることが推測される。

* 21世紀 COE プログラム「フロンティア基礎化学」研究拠点形成事業の下に研究を行った。

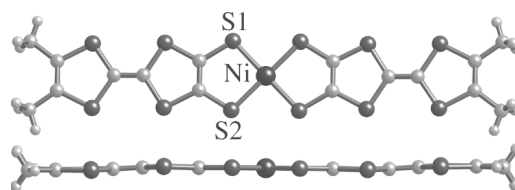


Fig.1 $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ の分子構造.

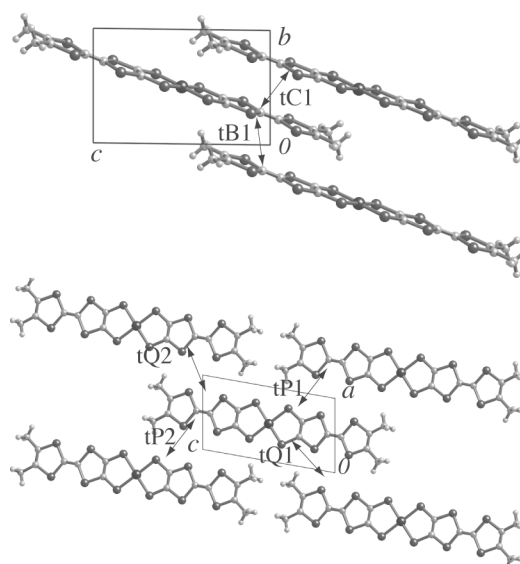


Fig. 2 $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ の結晶構造.

Table 1 $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ の重なり積分 ($\times 10^{-3}$).

	H-H	H-L	L-L	L-H
tC1	-7.28	6.21	5.35	-6.21
tB1	-5.58	5.05	4.54	-5.05
tP1	-0.88	0.78	0.69	-0.78
tP2	-0.88	-0.78	0.69	0.78
tO1	-0.90	0.79	0.69	-0.79
tQ2	-0.90	0.79	0.69	0.79

H $\cdots$ HOMO, L $\cdots$ LUMO

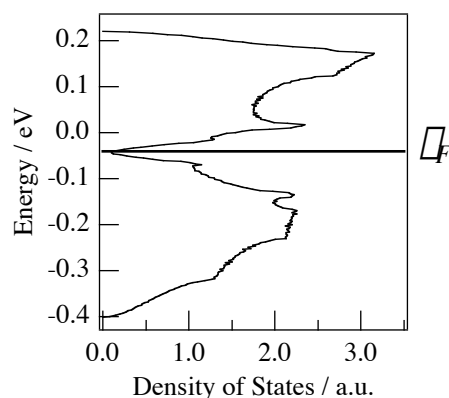


Fig. 3 $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ の状態密度分布. HOMO-LUMO ギャップ = 0.1 eV .