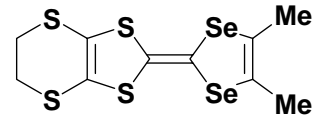


3P022 非対称ドナーDMETを有する新規電荷移動型金属錯体の合成と物性

(都立大院理¹・名大院工²・CREST³)

梅宮将充¹・高石慎也^{1,3}・宮坂等¹・杉浦健一¹・山下正廣^{1,3}・伊東裕²・黒田新一²

【序】 DMET分子は、TMTSFとBEDT-TTFの部分構造を有した非対称ドナーである。一次元的な電子構造を与えるTMTSFと二次元的な電子構造を与えるBEDT-TTFの両者の性質を兼ね備えているため、その電



DMET

荷移動塩は、金属・電荷密度波・スピン密度波(SDW)・超伝導など多彩な電子状態を示すことが期待される。今回我々は、DMET系新規電荷移動塩として、閉殻アニオンを有する(DMET)₂Cu^ICl₂および、開殻アニオンを有する(DMET)₄(M^{II}Cl₄)(1,1,2-trichloroethane)₂(M=Mn, Co, Cu)を得た。これらの電荷移動塩の結晶構造、電子構造、物性について検討した。

【実験】 (DMET)₂Cu^ICl₂の単結晶は、DMETとCu^{II}Cl₂との間のredox反応を用い、拡散法により得た。(DMET)₄(MCl₄)(1,1,2-trichloroethane)₂(M=Mn^{II}, Co^{II}, Cu^{II})の単結晶は、定電流電解酸化により得た。

【結果と考察】 (DMET)₂Cu^ICl₂の結晶構造を図1に示した。DMET分子は、分子面と分子面を向かい合わせて交互に配列し、*b*軸方向に一次元カラムを形成している。そのカウンターイオンとして直線型のCuCl₂イオンが取り込まれている。見積もられたCu^{II}-Cl結合長(2.11Å)より、Cuイオンは一価であることが分かる。これは、電子スピン共鳴によりCu^{II}シグナルが観測されなかったことと矛盾しない。この塩のカラム内には複数のCl[⋯]Hc水素結合(2.85, 2.86Å)カラム間には複数のSe[⋯]Seファンデルワールス接触(3.76Å)が存在する。拡張ヒュッケル法に基づくバンド計算により導き出されたフェルミ面は、波打った形状を有しており、擬一次元的な電子構造が示唆される。

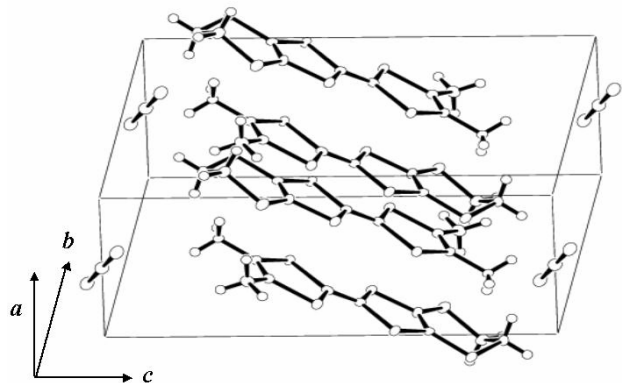


図1. (DMET)₂Cu^ICl₂の結晶構造

電気抵抗の測定は、マイクロクラックの発生を避けるために、アピエゾングリースで試料をコーティングしたものについて行った。その結果、室温から0.8Kまで金属的な挙動が観測され、室温での電気伝導度は $1.25 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ と非常に高い値を示した。0.8Kにおいて、電気抵抗は急激に減少し、超伝導転移が観測された(図2)。

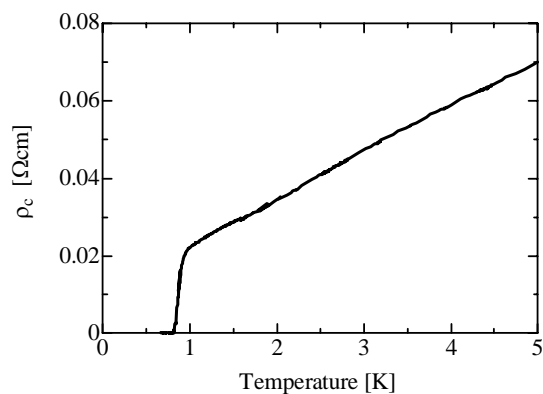


図2. 超伝導転移

磁場を c^* 軸方向に印加したときの 0.3K から 4K における抵抗率の磁場依存性の結果を図 3 に示す。いずれの温度においても、磁場の印加によって正の磁気抵抗が徐々に観測された。0.3K において、5T、7T、13T で磁気抵抗が段階的に上昇し、その傾きが増大した。この現象は、磁場誘起 SDW 転移とよばれるものであり、擬一次元電子系に特有な、磁場中で示す新しいタイプの電子相の観測に成功した。

図 3 中の差し込み図は、0.3K におけるホール抵抗の磁場依存性を示している。約 9T から 10T にかけて明確なプラトーが現れ、プラトーを経た後に負のホール抵抗が現れた。これは、符号反転を伴う量子ホール効果的な挙動がみえていると考えられる。

次に、開殻アニオンを有する電荷移動塩 $(DMET)_4(Mn^{II}Cl_4)(1,1,2\text{-trichloroethane})_2$ の結晶構造を図 4 に示した。Co および、Cu 塩の空間群は共に、 $P1$ と Mn 塩と等しく、結晶構造も類似している。Cu^ICl₂ 塩と同様に、DMET 分子は、分子面と分子面を向かい合わせて交互に配列し、擬一次元カラムを形成している。DMET 分子と MnCl₄ アニオンとの間には、複数の Cl...S ファンデルワールス接触(3.30, 3.51Å)が存在していることが確認された。このようなドナー分子と磁性アニオンとの間の分子間接触は、伝導 π 電子と局在 d 電子との間の相互作用を発現するのに重要な役割を果たすと考えられる。これらの電荷移動塩の電子構造・電気伝導性・磁性などの物性についても報告を行う。

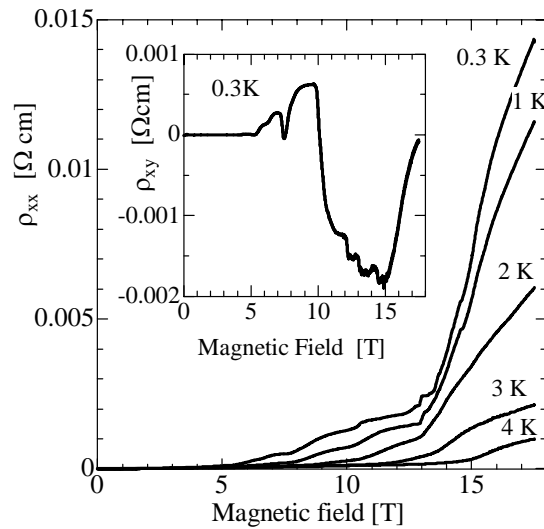


図 3. 磁気抵抗特性、差し込み図: ホール抵抗

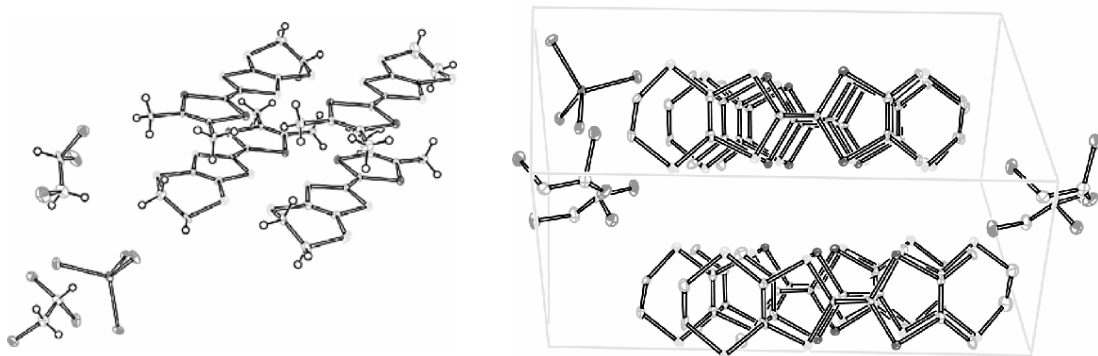


図 4. $(DMET)_4(Mn^{II}Cl_4)(1,1,2\text{-trichloroethane})_2$ の分子構造(左図)と結晶構造(右図)