

【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。しかしながら、分子性錯体による反強磁性超伝導体<sup>1)</sup>と強磁性金属<sup>2)</sup>の例がそれぞれ1つずつ報告されているのみである。そこで我々は、分子性超伝導体やスピンラダーなどの興味ある物性を示す[M(dmit)<sub>2</sub>] (M = Ni, Pd)塩に注目し、本研究では分子内に正電荷中心を有するピリジニウム置換フェルダジラジカルと[Ni(dmit)<sub>2</sub>]の8種類の電荷移動錯体([*p*-MePyDV]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (1)、[*m*-MePyDV]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (2)、[*p*-EtPyDV]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (3)、[*m*-EtPyDV]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (4)、[*p*-MePyDV]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> (5)、[*m*-MePyDV]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> (6)、[*p*-EtPyDV]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> (7)、[*m*-EtPyDV]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> (8)) (Fig. 1)を合成し、その磁化率( $\chi_M$ )、伝導度( $\sigma$ )を測定した。また、単結晶の作成に成功した塩(4)に関しては結晶構造解析を行い、磁化率と比較検討した。

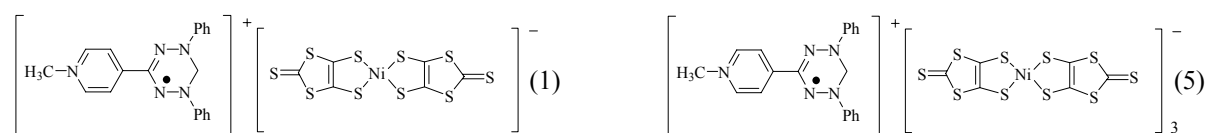


Fig. 1 Molecular structures of (1:1) [*p*-MePyDV]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> and (1:3) [*p*-MePyDV]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup> salts

【合成】フェルダジラジカルはNeugebauerらの方法に従い合成した。合成したラジカルをヨウ化メチル(エチル)と反応させることによりヨウ化物塩([V]<sup>+</sup>I<sup>-</sup>)を合成した。このヨウ化物塩をMeOH中で(*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>と反応させ4種の(1:1)塩([V]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>(1)~(4))を合成した。さらに(1:1)塩の空気酸化により、(1:3)塩([V]<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub><sup>-</sup>(5)~(8))を得ることに成功した。

【結果と考察】 Fig. 3に(1:1)塩(4)と(1:3)塩(5)~(8)の $\chi_M T$ - $T$  plotを示す。(4)の $\chi_M$ はBonner-Fisherの1D Heisenberg FMの理論式とSinglet-Triplet平衡モデル(S-T)の理論式の和で説明することが出来る。従って、Ni(dmit)<sub>2</sub>はdimer構造を取り、フェルダジラジカル分子間には1次元的な正の交換作用( $2J/k_B = +2.5$  K)が働いていると考えられる。(1:1)塩(4)の結晶構造をFig. 2に示した。Ni(dmit)<sub>2</sub>アニオンはdimerを形成しているが、カチオン間の強磁性相互作用についての詳細は明らかではない。また、通常(1:1)塩は絶縁体となるにも係わらず塩(1)~(4)は半導体的性質を示す。

Fig. 3に示した、(1:3)塩(5)、(6)、(8)の300Kにおける $\chi_M T$ の値は $S=1/2$ に対する値である $0.376 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}$ より大きな値を示すため、これらの磁性にはカチオンラジカル( $S=1/2$ )とアニオンラジカル( $S=1/2$ )の両スピンの寄与していると考えられる。

$1/\chi_M$ - $T$  plotから(5)の磁化率は $\theta = -17.0$  KのCurie-Weiss則に従

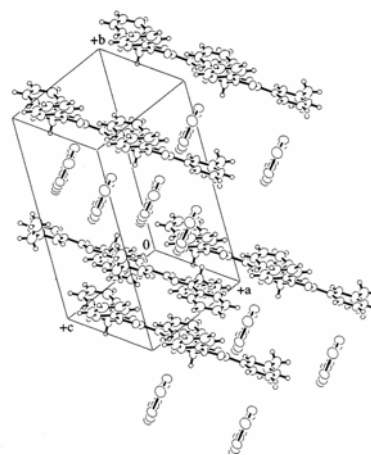


Fig. 2 Molecular structure of salt (4)

い、 $\theta$ の値が負となることからラジカルカチオン間に反強磁性的な交換相互作用が働いていると考えられる。また、 $\chi_M T$ - $T$  plotから(8)の磁化率はTable 1に示したようなCurie-Weiss則と1D Alternating linear chain modelとの和で説明できる。このことから、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3^-$ 間で反強磁性的な交換相互作用がある分離積層型の構造になっていると思われる。

Fig. 4とTable 1にまとめたように、4種類の(1:3)塩は全て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。(1:3)塩(5)~(8)の伝導性を対応する(1:1)塩(1)~(4)と比較すると約 $36\sim 7\times 10^4$ 倍になっており、活性化エネルギーも低い値を示した。特に $p$ -Me塩、 $m$ -Me塩については、室温で高い伝導性を示す。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。

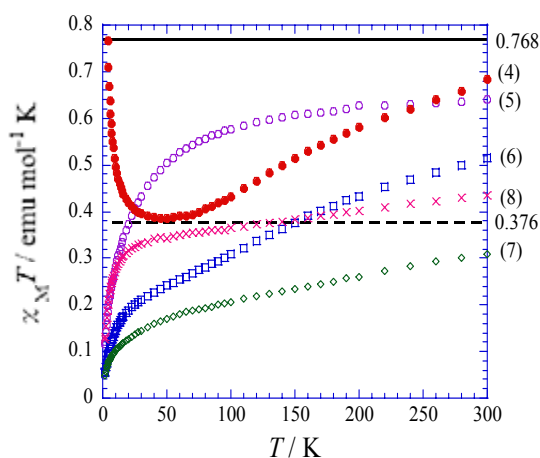


Fig. 3  $\chi_M T$  vs.  $T$  plot

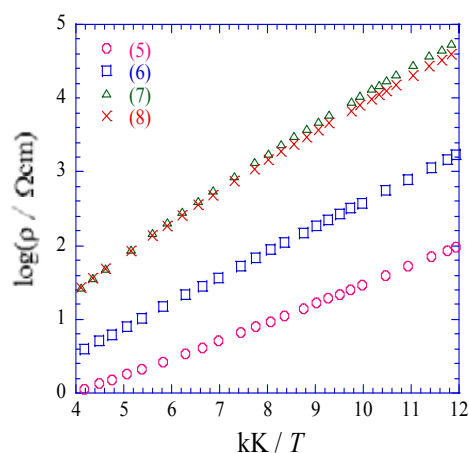


Fig. 4  $\log \rho$  vs.  $kK / T$  plot

Table 1 Conductivity ( $\sigma_{RT}$ ), activation energy ( $E_A$ ),  $\chi_M T$  value (at 300 K), and magnetism of (1:1) salt (4) and (1:3) salts (5) ~ (8).

Salts	$\sigma_{RT}$ $\text{S cm}^{-1}$	$E_A$ eV	$\chi_M T$ K emu/mol	Magnetism
(4)	$1.1 \times 10^{-3}$	0.52	0.735	1D-Ferro ( $2J/k_B = +2.5$ K) + S-T ( $2J/k_B = -322$ K)
(5)	1.0	0.048	0.641	Curie-Weiss ( $\theta = -17.0$ K, Radical conc. = 89%)
(6)	0.31	0.068	0.513	—————
(7)	$5.3 \times 10^{-2}$	0.092	0.309	—————
(8)	$4.0 \times 10^{-2}$	0.088	0.435	Curie-Weiss ( $\theta = -4.0$ K) + Alternating Chain ( $T_{\max} = 500$ K, $2J_1/k_B = -412$ K, $\alpha = J_2/J_1 = 0.6$ )

## References

- 1) E. Ojima, H. Fujiwara, H. 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).