

銅原子を含む単分子性伝導体の構造と物性

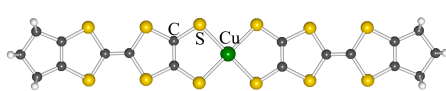
Structures and Physical Properties of Cu-containing Single-component Molecular Conductors

日本大学文理学部

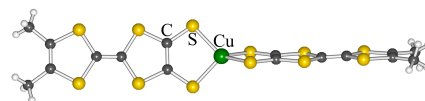
小林昭子・周 彪・小林速男

[Ni(tmdt)₂] (tmdt = trimethylenetetrafulvalenedithiolate)は10年前に開発された初めての単分子性金属である。この分子の中心金属のNiを他の遷移金属原子に置換すると結晶構造を同型に保ったままで電子物性が異なる一連の単分子性金属[M(tmdt)₂] (M = Ni, Pd, Pt, Au)を作ることが出来る。^{1,2} 例えば[Au(tmdt)₂]はNi系と同様に低温まで金属的な伝導性を示すが、110 K という分子性金属としては非常に高温で反強磁性秩序と金属電子が共存する反強磁性金属状態に転移する。本講演では中心金属を Cu とする *multi-frontier π-d* 系として多彩な物性の発現が期待される [Cu(tmdt)₂]、[Cu(dmdt)₂] (dmdt = dimethyltetrafulvalenedithiolate) およびそれらの関連系に焦点を絞り、従来より良質の単結晶を作成し、低温の結晶構造を決定し、物性測定をより詳細に行なった結果を報告する。

配位子は既知の合成法に従って合成し中性錯体



[Cu(tmdt)₂]



[Cu(dmdt)₂]

[Cu(dmdt)₂]の結晶はそれぞれ(TBA)₂[Cu(tmdt)₂]および(TBA)₂[Cu(dmdt)₂]の電気化学的酸化により合成した。構造解析の結果[Cu(tmdt)₂]はこれまでの[M(tmdt)₂] (M = Ni, Au, Pt)と同型構造をしている事が判明した。² 中性錯体の構造に関して石橋等は孤立分子の全エネルギーを二面角の関数として調べ、Cu(dmdt)₂もCu(tmdt)₂も二面角80°が最もエネルギーが低いと結論している。³ 従ってCu(tmdt)₂については、結晶中での分子末端のグループの“パッキング(立体障害)”によって平面構造がより安定化している事を予想させる。また、[Cu(tmdt)₂]が[Ni(tmdt)₂]と同型であったことから、π電子系は[Ni(tmdt)₂]や[Au(tmdt)₂]同様、3次元金属バンドを形成する傾向を持つものと思われる。[M(tmdt)₂]系の伝導バンドは基本的に *sym-Lπ*(HOMO)と *asym-Lπ(d)*(LUMO)によって形成される事が知られているが、M = Cu では *d_{xy}* 対称を持つ *pdσ(-)*が *sym-Lπ*, *asym-Lπ(d)*と殆ど同じ程度のエネルギーを持つことがわかった(Fig. 1)。^{2,3} 従来、平面分子の作る3次元π伝導バンドのフェルミレベル近傍に分子中心に局在する *pdσ(-)*軌道が位置するような伝導体は例がなく、興味深い磁気伝導物性の実現が期待される。粉末結晶を押し固めた試料の電気伝導度は他の[M(tmdt)₂]と比べて非常に低い値を示した(σ(RT) ~ 7 S cm⁻¹)。恐らくπ-d相互作用を通して、π電子系のフェルミ面が消失したものと考えられる。磁化率は1Dハイゼンベルグ鎖 (J = 117 cm⁻¹)の振舞いを示し、結晶中には *pdσ(-)*軌道に由来するa軸方向に平行な一次元的スピン鎖とπ伝導バンドが共存する事を示唆している。更にESR測定、NMR測定から13 Kに反強磁性相転移が存在することが示唆された。一方、高圧下では粉末結晶試料であるにもかかわらず、電気伝導性は著しく上昇し、15 kbarでは室温で110 S cm⁻¹に達することが判った。電気抵

抗の温度依存性は半導体的であったが、少なくとも高圧下、単結晶では金属に転移しているものと考えられる。以上の結果より $\text{Cu}(\text{tmdt})_2$ と $\text{Ni}(\text{tmdt})_2$ の合金は π 伝導バンドのフェルミレベル近傍に Cu の周囲に局在する $pd\sigma(-)$ (SOMO) 状態が位置するような金属となるものと予想される。

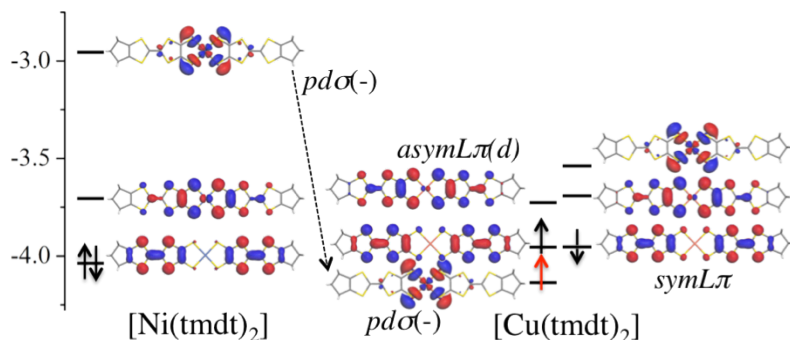


Fig. 1 $\text{Ni}(\text{tmdt})_2$ と $\text{Cu}(\text{tmdt})_2$ の分子軌道

磁気モーメントが 30K 以下で成長し、10K 以下では消失する事を示唆しているように思われる。磁場を強くしていくとこの異常は消失する(Fig. 2)。このような振る舞いは $x = 0.13-0.18$ で最もよく観測され、 $x = 0.25$ ではみえなくなった。 $x = 0.11$ の合金系について単結晶伝導度測定を行い、伝導電子の非磁性不純物による散乱に基づくと考えられる抵抗を差し引くと 10 K 以下で抵抗が $\log T$ に比例する事を確かめた。単一分子系を用いて (稀薄)磁性合金 (Kondo 系) が設計出来たと考えている。

一方、 $[\text{Cu}(\text{dmdt})_2]$ 系については、低温構造と物性を更に詳しく調べることを目的として、良質の単結晶試料の合成、四端子伝導度測定、13 K までの低温 X 線構造解析、ESR 測定および磁化率測定を行った。得られた単結晶の室温伝導度は 110 S cm^{-1} であり、以前報告した伝導度($\sigma(\text{RT}) \approx 3.5 \text{ S cm}^{-1}$)に比べ非常に大きく、また以前の半導体的な温度依存性と異なり、室温から 270 K まで抵抗が温度の低下とともに僅かに減少し、金属的温度依存性がみられた。単結晶 X 線構造解析を 300 K–13 K の温度範囲で行なったが、伝導性の大きな違いにもかかわらず、構造は基本的には既報の通り κ 型であった。また構造の温度変化を吟味した結果、格子定数の温度変化には特に大きな異常は観測されなかった。多形の存在が予想されているので、 κ 型結晶のみを一つずつ選別し、多結晶試料を用いて ESR および磁化率測定を行った。その結果以前の測定では明確でなかった 100 K 付近に明瞭なピークを観測する事が出来磁気転移を確認した。今後相転移の詳細を調べるためプロトン NMR 測定を予定している。

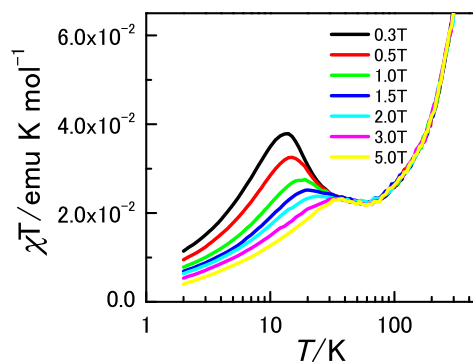


Fig. 2 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{tmdt})_2]$ ($x=0.13$) の磁場下 χT - T plot

1. A. Kobayashi, E. Fujiwara, H. Kobayashi, *Chem. Rev.*, **104**, 5243 (2004).
2. B. Zhou et al., *Inorg. Chem.*, **49**, 6740 (2010).
3. S. Ishibashi, K. Terakura, A. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 024702 (2008).