

dmit 系有機磁性伝導体

[PO-CONHC₂H₄N(CH₃)₃][Ni(dmit)₂]·CH₃CN の構造と物性

有機伝導体には様々なタイプのものがありますが、ドナー・アニオン型有機伝導体がもっとも精力的に研究されています。私達は特にアニオン側に注目し、機能性有機分子にスルホ基(-SO₃⁻)を導入した機能性有機アニオンの開発を行ってきました。昨年の熱学レポートにてκ-β''-(BEDT-TTF)₂PO-CONHC₂H₄SO₃紹介しました。この塩は特異な分極構造を有し、自己ドープが起こっていました。さて近年、カチオン・アクセプター型の有機伝導体も盛んに研究され、最もよく用いられるアクセプターは [M(dmit)₂] (M = Ni, Pd, Pt, etc.) で、半導体、金属、超伝導、反強磁性体、強磁性体、スピニ液体などバラエティーに富んだ物性が観測されています。そこで今回我々はこのカチオン・アクセプター型の開発を行うことにし、安定有機ラジカルを含むカチオン、PO-CONHC₂H₄N(CH₃)₃⁺ (**C1**)を開発し、その [Ni(dmit)₂]₂ 塩を得ることができたので報告します。

この塩の構造を Fig. 2 上に示します。アクセプター [Ni(dmit)₂]₂ の 2 次元伝導層と **C1** カチオンとアセトニトリルからなる層が交互に並んだ構造を取っていました。Fig. 2 下に模式的に示しましたように(ここで↑は PO ラジカル上のスピノを、⊕は-N(CH₃)₃⁺基上の正電荷を示しています)、カチオン層内では **C1** は c 軸に沿って ↗↖ のように並んで分極し、c 軸方向に 1 分子あたり 19.2 Debye、電位に直すと 3.8 V の電圧がかかっていると計算できます。しかし、隣の層では逆を向いているため、結晶全体に渡る分極はありません。間に挟まれている伝導層がなんらかの分極をしてこのカチオン層の分極を打ち消していると考えていますが、具体的なことはよく分かっていません。この塩の室温の伝導度を測定したところ、0.73 Ω cm でありました。温度依存については今後測定します。磁化率測定を行ったところ、Fig. 3a に示しました通り、スピノ 2 つの存在が示唆され、安定有機ラジカルを有する **C1** のみでなく、[Ni(dmit)₂]₂ 層にもスピノがあるようです。Fig. 3b には **C1** の寄与を見積もり差し引いた残りの磁化率($\chi_{[Ni(dmit)_2]_2}$)を示します。Curie-Weiss 則にフィットすると、C = 0.378 emu K mol⁻¹、θ = -35.8 K でありました(実線)。C の値は価電子がほぼすべて孤立スピノになっていることを示しています。ワイス温度は -35.8 K と比較的大きくこの塩は 2 次元的なので、磁化率は 2 次元 Heisenberg モデルに従い、ブロードな山ができるはずです。Fig. 3b の振る舞いは、まるで 3 次元系のようです。今後比熱測定により磁性の次元性などを決める予定です。本研究は(公財)村田学術振興財団研究助成により行われました。

(坪 広樹)

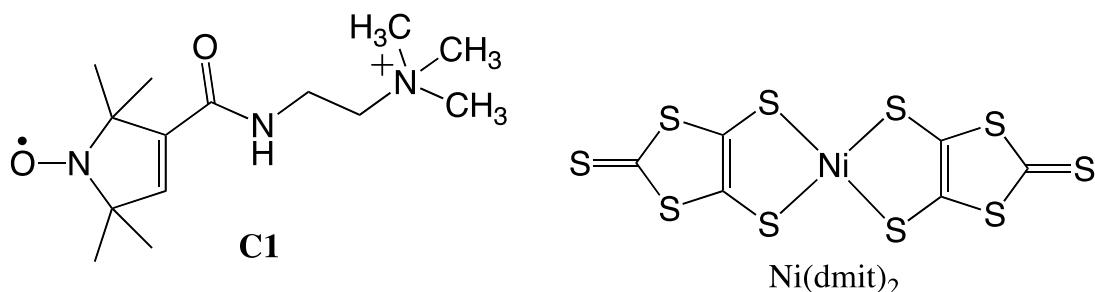


Fig. 1. Molecular structures.

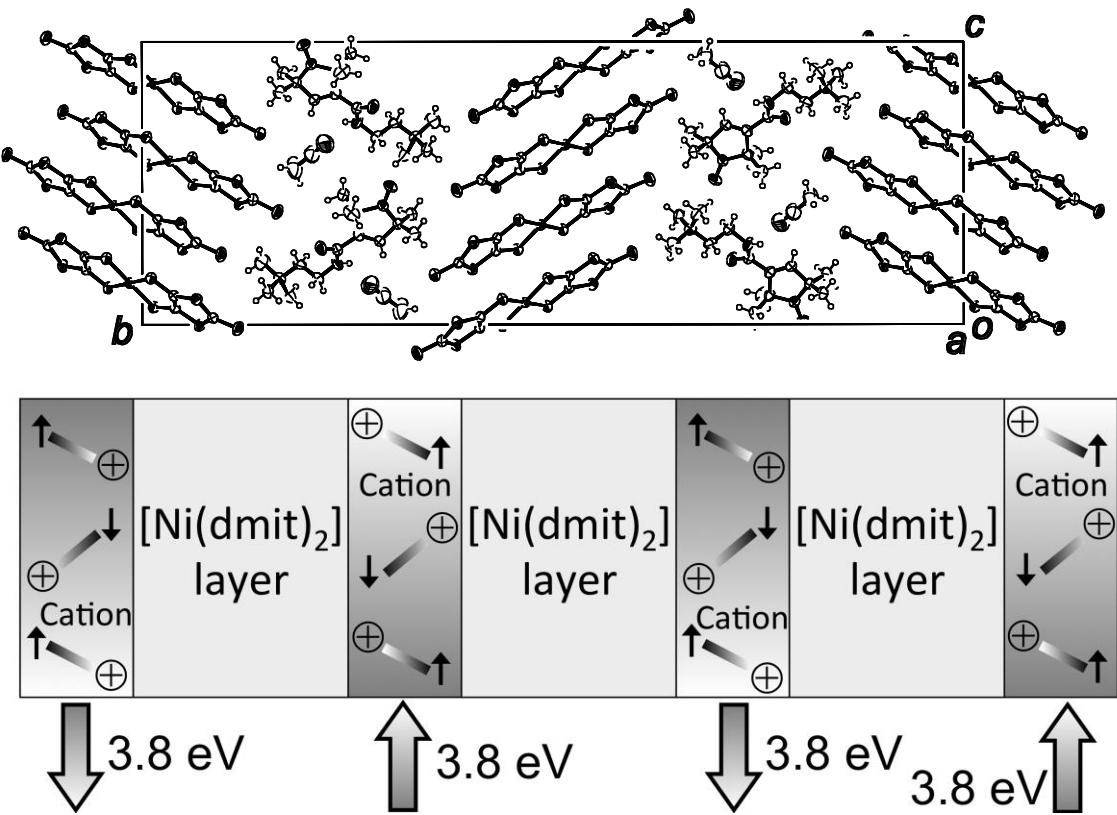


Fig. 2. Crystal structure (Upper) and its schematic scheme (Lower) of $[\text{PO-CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

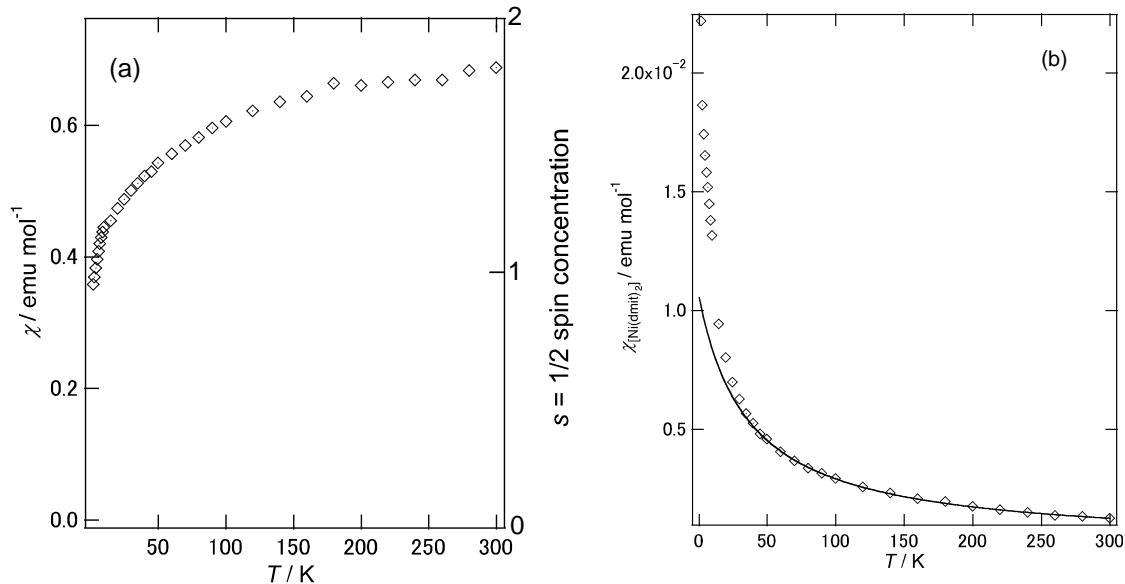


Fig. 3. (a) Magnetic susceptibility of $[\text{PO-CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. (b) Magnetic susceptibility of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ layer estimated by subtraction of PO radical contribution. The solid line was calculated by a Curie-Weiss model.