

有機低次元磁性半導体

$(m\text{-PO-CONH-}N\text{-methylpyridinium})[\text{Ni(dmit)}_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

私たちは今までに、安定有機ラジカルを有するスルホ誘導体アニオンを対イオンとする有機伝導体から、分極アニオン層を有する様々な有機伝導体を得てきています(阪大化学熱学レポート No. 36 研究紹介 18(2015), No. 37 研究紹介 21(2016), No. 38 研究紹介 22–24(2017)). このうち No. 37 研究紹介 21 では、有機ラジカルのアルキルアンモニウム誘導体カチオンを対カチオンとするアクセプター・カチオンタイプの有機伝導体が高伝導性を示し、我々の分類で Type III の分極構造を有することを明らかにしました。さて、今回は安定有機ラジカルメチルピリジニウム誘導体カチオン合成し、それを対カチオンとする有機伝導体の開発に成功しましたので紹介させていただきます。

この有機伝導塩(1)の構成成分の構造を Fig. 1 に示します。この図の2種の分子が1つずつと溶媒に使用したアセトニトリル分子が1つ非対称単位中に含まれています。結晶構造を Fig. 2a に示します。カチオン(C1)のうちのラジカルパート(我々がPOラジカルと呼んでいる5員環を含むパートです)はお互いに寄り添っているように見えます。実際その部分を抜き出すと、Fig. 2b のように磁性パート($>\text{N-O}\cdot$)は1次元鎖を形成しています。McConnell の理論によりますと、これらの短距離接触は強磁性の相互作用を引き起こすはずですが、Fig. 2a で太い破線によって囲まれている部分ですが、 $[\text{Ni(dmit)}_2]$ カチオン分子(カチオンなのでスピンを1つ持っているはずですが)と、カチオン C1 のうち正電荷を持っているメチルピリジニウム環とが交互に積み重なっているように見えます。このうちの $[\text{Ni(dmit)}_2]$ 分子のみを取り出した図が Fig. 2c です。太点線によって分子が横方向に相互作用して1次元的につながってしまっていて、また、その1次元鎖が2本の細破線により縦につながり、まるで梯子のような構造をしています。これだけを見るとまるでスピンラダー系のように見えますが、その梯子が細破線1本で弱くつながり、層は2次元系的でもあります。ラダー系なのか2次元系なのか明らかにするため、強結合近似のバンド計算を行いました。その結果、重なり積分は高伝導性を示す塩よりは1桁以上小さく、スピンは分子に孤立していることが示唆されました。また、相互作用(重なり積分の大きさ)は2次元平面で等方的であり、スピンラダーではなく、2次元スピン系であることが判りました。さらに、 $154\text{ meV} = 179\text{ K}$ のバンドギャップがあり、バンド絶縁体であることが判りました(実際、 $\rho_{\text{RT}} > 10^6\ \Omega\text{ cm}$ の絶縁体でした)。よって、低温ではスピンは対を作り非磁性体になることが示唆されます。磁化率測定の結果を Fig. 3 に示します。POラジカル上のスピンは1D Ferromagnetic Heisenberg Model($J_{\text{1DF}} = +0.26\text{ K}$)に従い、 $[\text{Ni(dmit)}_2]$ 上のスピンはSinglet-Triplet Model($J_{\text{ST}} = -51.2\text{ K}$)に平均場近似($J_{\text{MF}} = -6.7\text{ K}$)を取り入れたモデルに従い、その間には有意な相互作用は無いとするモデル(点線)によく合っていて、バンド計算の結果と辻褄が合います。今後極低温までの磁化率や熱容量測定を行い、磁気秩序の観測を目指します。なお、本研究は兵庫県立大学大学院物質理学研究科の伊藤壮一(2016年修士修了)と坪広樹が共同で行った研究です。

(伊藤壮一, 坪 広樹)

発表

H. Akutsu, S. Ito, T. Kadoya, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, and Y. Nakazawa, *Inorg. Chim. Acta* **482**, 654 (2018).

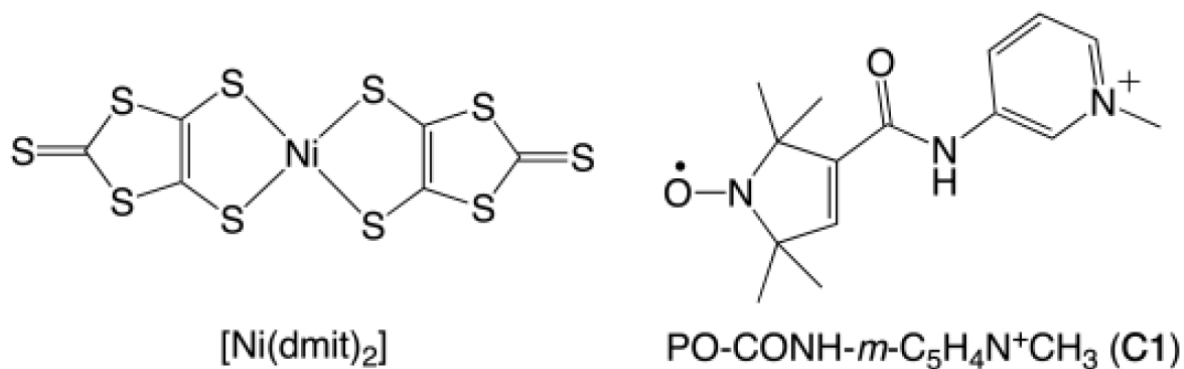


Fig. 1. Molecular structures.

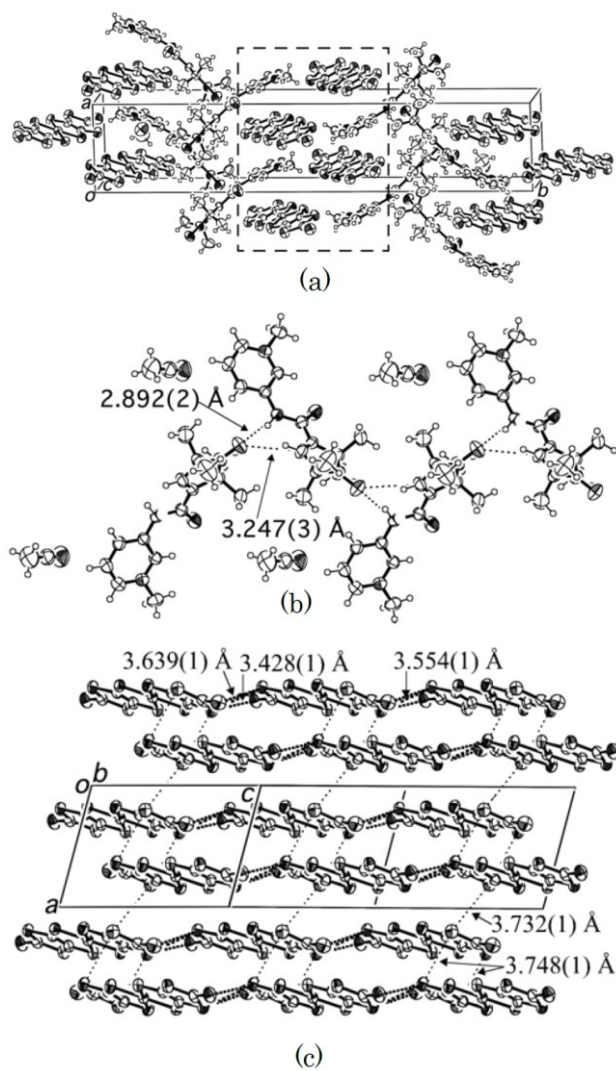


Fig. 2. (a) Crystal structure, (b) 1D network in the cation arrangement, and (c) acceptor arrangement of **1**.

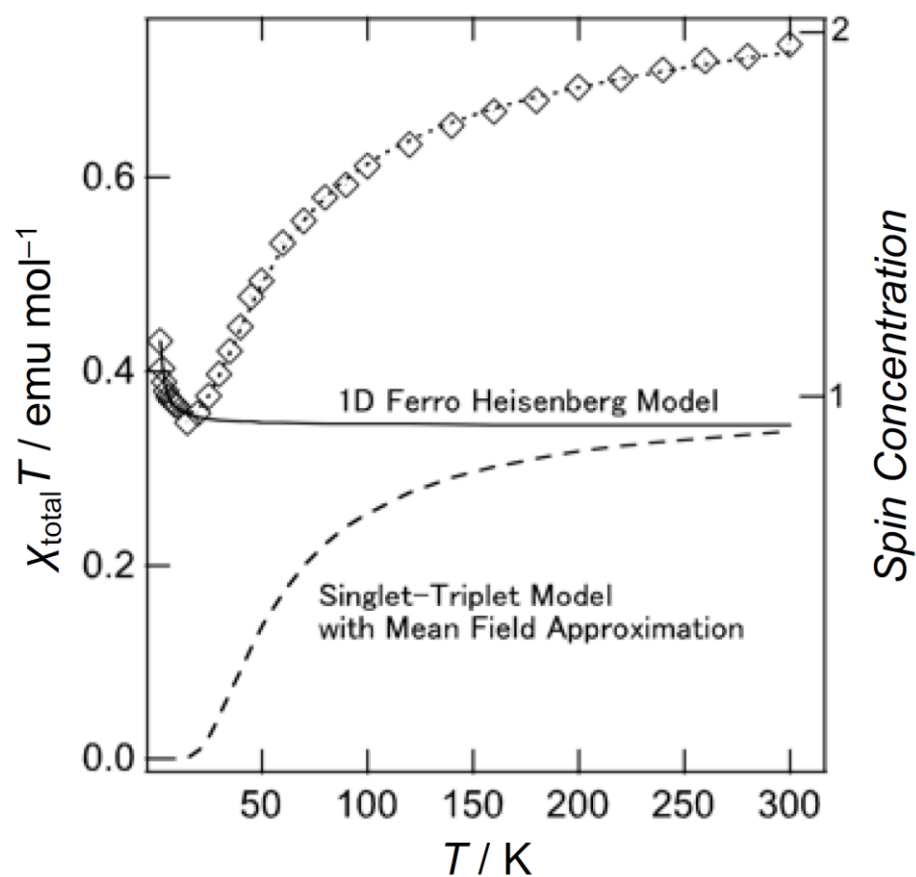


Fig. 3. Magnetic susceptibility of 1. Solid, dashed and dotted lines are calculated on the basis of 1D Ferromagnetic Heisenberg expression (1DF), Singlet-Triplet model (ST) with a mean field approximation (MF) and the combination of 1DF and ST with MF, respectively.