

分子性導体EtMe₃Z[Pd(dmit)₂]₂

(Z=N, P, As, Sb) の構造と物性

(理研・科学技術振興機構) 加藤礼三・田嶋陽子・中尾朗子

Structural and electrical properties of molecular conductors EtMe₃Z[Pd(dmit)₂]₂ (Z=N, P, As, Sb)

(RIKEN, JST-CREST) KATO, Reizo; TAJIMA, Akiko; NAKAO, Akiko

Pd(dmit)₂ (dmit=1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)は多くの分子性超伝導体を与える金属錯体であるが、今回EtMe₃Z⁺ (Z=N, P, As, Sb)を対カチオンとする5つのアニオンラジカル塩を空気酸化法によって新たに得た(下表)。結晶構造はいずれも、強く2量化したPd(dmit)₂分子が2次元準三角格子を形成したもので、この伝導層間にカチオンが乱れを伴って存在する。EtMe₃Z (Z=As, Sb)塩はβ'-Me₄Z, Et₂Me₂Z (Z=N, P, As, Sb)塩と、EtMe₃P (P⁻)塩はEt₂Me₂N塩と各々同形である。EtMe₃N, EtMe₃P (P_{21/m})塩は、β'-塩と同様に単位格子内に2つのカラムを含むが、β'-塩のような立体交差カラム構造ではなく、2つのカラムは共にc軸に平行である。これらの塩は、常圧下ではすべて半導体的である。これは、HOMOに由来するhalf-filledバンドが関与するモット絶縁状態であると考えられるが、他のPd(dmit)₂塩と同様加圧によって金属化することが期待できる。実際、EtMe₃As塩は静水圧(7.5 kbar)下、4Kで超伝導を示す。当日は、他の塩の圧力下電気抵抗、電子構造等についても報告する。

表 EtMe₃Z[Pd(dmit)₂]₂ (Z=N, P, As, Sb)の結晶学的データ

Cation	EtMe ₃ N	EtMe ₃ P	EtMe ₃ P	EtMe ₃ As	EtMe ₃ Sb
Space group	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m	P ⁻ 1	C2/c	C2/c
<i>a</i> / Å	6.2650(4)	6.3960(3)	7.7810(5)	14.4690(6)	14.5220(5)
<i>b</i> / Å	36.520(2)	36.691(1)	18.621(1)	6.3790(3)	6.4080(2)
<i>c</i> / Å	7.7340(5)	7.9290(3)	6.3220(4)	37.328(2)	37.302(1)
<i>α</i> / °	—	—	97.246(5)	—	—
<i>β</i> / °	108.932(4)	114.302(2)	109.761(4)	96.987(4)	97.365(3)
<i>γ</i> / °	—	—	84.194(4)	—	—
<i>V</i> / Å ³	1673.8(2)	1695.9(1)	853.5(1)	3419.7(3)	3442.6(2)
<i>Z</i>	2	2	1	4	4
<i>R, R_w</i>	0.030, 0.076	0.027, 0.073	0.038, 0.108	0.038, 0.100	0.041, 0.115