

金属 dmit 錯体系分子性導体の開発と物性

加藤 礼三
理化学研究所

金属 dmit 錯体 $M(\text{dmit})_2$ ($M=\text{Ni}, \text{Pd}$)は、多様な分子性導体を生み出してきた[1]。しかも ET 塩を含め大部分の分子性導体では、電気伝導をカチオンラジカルが担っているのに対し、dmit 錯体系分子性導体は、アニオンラジカルが電気伝導を担っている点で物質開発において貴重な位置を占めている。dmit 錯体は分子中心に金属イオン (M) を含んでいるので、この金属イオンの違いが、伝導バンドを形成する軌道の性格、電子構造、物性に大きな影響を与える。例えば、中心金属が Ni の場合、伝導バンドは LUMO から構成されるが、Pd 塩では HOMO が伝導バンドを形成する。各分子軌道の対称性から、side-by-side 方向の重なり積分は LUMO では小さく HOMO では大きく、これが電子構造の次元性に大きく影響する。さらに $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩では、HOMO と LUMO のエネルギー準位が接近しているため、両者が物性に関与するという ET 塩等では見られない状況が実現されている。

次に、対カチオンによって物性は様々に変化する。対カチオンが閉殻で電気伝導には直接関与しない場合でも、結晶構造を変化させて、電子状態に影響を与えるという点は、ET 塩を含め他の分子性導体と同様である。M=Ni の場合、一般に結晶構造 (アニオンラジカルの配列) は対カチオンによって大きく変化する。例えば、ジハロピリジニウムカチオンは dmit 配位子末端の硫黄原子との間で $\text{S}\cdots\text{I}$ 相互作用を形成し、1つの結晶内で結晶学的に独立な2つの $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 伝導層が各々全く異なった分子配列をとるという状況を生み出す。その結果、一方の層は局在スピン、他方は伝導電子を持ち、両者が 4.2 K まで共存している[2]。これらの性質はいずれも、 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオン上の π 電子によってもたらされている。

一方、M=Pd の場合、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子が強く 2 量化し伝導層内で 2 量体が準三角格子を形成するという構造モチーフが一般的である。電子状態の基本は 2 量体内および 2 量体間の transfer integral に基づいて理解可能であり、対カチオンはこれらを制御することによって物性に大きな影響を与える。ほとんどの塩が、常圧ではモット絶縁体である。この時、各 2 量体に 1 個のスピンが分布し、スピンプラストラーション[3]、完全電荷分離転移[4]、Valence bond 秩序転移[5]等、多様な現象を示す。さらに、この 2 次元強相関電子系は、圧力 (静水圧、1 軸性ひずみ) の印加によって超伝導を含む多様な物性を示す[6]。

- 1) R. Kato, *Chem. Rev.*, **104**, 5319 (2004).
- 2) Y. Kosaka, H. M. Yamamoto, A. Nakao, M. Tamura, and R. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3054 (2007).
- 3) M. Tamura and R. Kato, *J. Phys.:Condens. Matter*, **14**, L729 (2002).
- 4) M. Tamura and R. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 448 (2004).
- 5) M. Tamura, A. Nakao, and R. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 093701 (2006).
- 6) R. Kato, A. Tajima, A. Nakao, and M. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10016 (2006).