

分子性導体を用いた磁性伝導体

物質・材料

SATテクノロジー・ショーケース2018

■ はじめに

近年、巨大磁気抵抗効果など、磁性と電気伝導性の相互作用により発現する興味深い物性が、無機及び有機物質で見いだされ、盛んに研究されている。しかし、有機物を主体とした分子性物質においてこれまで開発されてきた伝導性-磁性系は、電気伝導性と磁性を担う物質が別々の分子から構成されているため、伝導性-磁性間の相互作用は比較的小さく、構造を含めその制御が困難である。我々の研究室では、磁性と電気伝導性が強く相互作用する分子性物質の開発を目的として、分子性導体の主要な構成成分分子であるTTF(tetrathiafulvalene)誘導体が直接常磁性金属錯体に配位した、TTF-金属錯体を開発している。

そのような物質として、常磁性Cu(II)イオンにシッフ塩基配位部位を介してTTF部位が配位した錯体、 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ET-sae-TTF})_2](1)$ の合成にすでに成功している。1は、中性錯体として単離でき、酸化還元は配位子のTTF部位が担っている。また、1を電気化学的に酸化すると、TTF部位が部分酸化されたラジカル塩が得られ、半導体的ながらTTF-金属錯体としては比較的高い電気伝導性を示すことを既に明らかにしている。1およびそのラジカル塩の結晶構造解析から、1は中性状態とカチオン状態では異なる立体構造をとることを明らかにしている(Fig.1)。

■ 活動内容

1. TTF-金属錯体の理論的研究

酸化による構造変化の前後における1の電子状態を理論的に明らかにするため、開殻電子系の分子軌道計算を行った。分子軌道計算から、中性状態1のHOMOはTTFのみから構成されており、Cu(II)配位部位からなるSOMOはHOMOよりも0.69 eV低い準位に存在していることが明らかとなった。この結果は、1を酸化したカチオンラジカル塩においては、TTF上の伝導電子とCu(II)イオン上の常磁性スピンの共存が可能なことを示唆している。カチオン状態の1のHOMOも中性状態と同様、TTF部位の軌道から構成されていた。また、HOMOよりも低いエネルギー準位に、分子内のTTF2量体ユニットおよびCu(II)配位部位からなるSOMOが存在していることが明らかとなった。また、分子軌道計算の結果から、重なり積分を計算し、強結合近似でのバンド計算を行った。その結果より、1を酸化したカチオンラジカル塩は、擬1次元的な電気伝導体であることを明らかとした。

2. TTF-配位子を有するNi(II)錯体の開発

イオン種を、Cu(II)イオンよりスピン多重度が高いFe(II)やCo(III)などの金属イオンに変換した錯体を開発するためには、TTF-配位子の配位数を増やす必要がある。そのため、シッフ塩基部位にイミノアルコールを導入した多座配位子を設計し、合成した。また、それを用いたCo(II)錯体およびNi(II)錯体の合成に成功した。Co(II)錯体では金属イオンが一次元状に繋がった鎖状構造をとり、配位子中のTTF部位が一次元鎖をらせん状に取り巻いたチューブ構造を取ることを明らかにした。この一次元鎖が形成される要因は分子間に水素結合が存在しているためであると考えられる。水素結合を構成するプロトンの運動による誘電性が期待できる。一方Ni(II)錯体はNiイオンおよび酸素原子からなるキューブ構造を取り、強磁性的相互作用が発現していることを明らかにした(Fig.2)。

■ 関連情報等(特許関係、施設)

【参考文献】

[1] 工藤勇介, 修士論文, 茨城大学理工学研究科, 2016年度

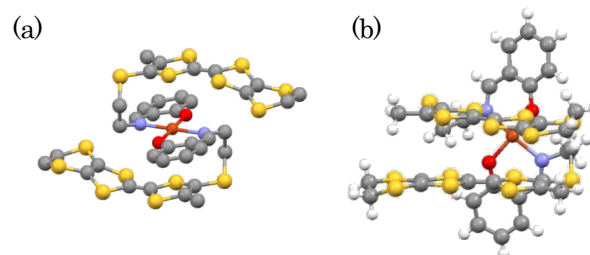


Fig. 1. (a) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ET-sae-TTF})_2](1)$ の結晶構造
(b) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ET-sae-TTF})_2]^+(1^+)$ の結晶構造

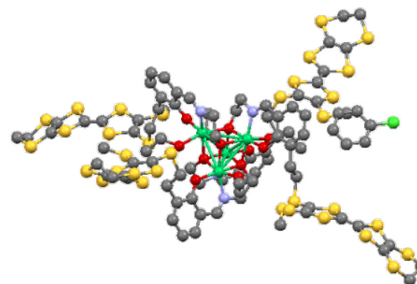


Fig. 2. $[\text{Ni}_4(\text{ET-MT-eheip-TTF})_4\text{EtOH}_4]$ の結晶構造

代表発表者 金坂 青葉(かねさか あおば)

所属 茨城大学理工学研究科
量子線科学専攻

問合せ先 〒310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1

理学部棟 5F 物性物理化学研究室(西川研究室)

TEL: 029-228-8371 FAX: 029-228-8371

16nm011y@vc.ibaraki.ac.jp

■キーワード: (1) 磁性-伝導体
(2) 分子性導体
(3) 磁性金属錯体

■共同研究者:

和知 敦史(ワチ アツシ)

茨城大学大学院理工学研究科

志賀 拓也(シガ タクヤ)

筑波大学大学院数理物質科学研究科

大塩 寛紀(オオシオ ヒロキ)

筑波大学大学院数理物質科学研究科

西川 浩之(ニシカワ ヒロユキ)

茨城大学理学部理学科