

所属・資格 化学科・教授

申請者氏名 周 彪

研究課題		強い $\pi$ -d 相互作用を有する PEDT-TTF 系分子性伝導体の合成と物性研究
報告の概要	研究目的 および 研究概要	伝導性を担う $\pi$ 電子と磁性の源となる d 電子が相互作用( $\pi$ -d 相互作用)により、様々な興味深い物性の発現が期待される。例えば、(BETS) <sub>2</sub> GaCl <sub>4</sub> (BETS = bis(ethylenedithio)-tetraselenafulvalene)が 6 K で超伝導を示すに対して、同型構造の(BETS) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> は 8 K で金属-絶縁体転移を起こし、強磁場下で超伝導になる。これは Fe <sup>3+</sup> の d 電子と BETS ドナー分子の $\pi$ 電子との間に強い相互作用が働くためと考えられている。申請者は PEDT-TTF (pyrazinoethylenedithio-trathiafulvalenes) ドナー分子を用いて、従来の電気化学的酸化ではなく溶液拡散法による容易な方法で(PEDT-TTF) <sub>2</sub> [CuCl <sub>2</sub> ] <sub>0.8</sub> 電荷移動錯体の合成に成功した。この電荷移動錯体は金属ソースである Cu <sup>2+</sup> から Cu <sup>+</sup> に還元されており、PEDT-TTF が酸化され、室温で 36 S/cm という高い伝導率を示した。この合成法に着目し、本研究では酸化力のある磁性金属ソースを変更し、強い $\pi$ -d 相互作用を有する PEDT-TTF 系分子性伝導体磁性の開発を目指し研究を行っている。
	研究の結果	今年度では、ドナー分子 PEDT-TTF と酸化力のある磁性金属ソース TBA·FeCl <sub>4</sub> を CHCl <sub>3</sub> に溶解し、MeOH を用いて蒸気拡散で黒色板状結晶(PEDT-TTF) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> を得た。(PEDT-TTF) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> 結晶には、PEDT-TTF ドナー分子が a-b 方向に side-by-side に配置し、a+b 方向に $\pi$ 積層しており、多数の S...S 接触がみられ、二次元的な伝導パスを形成していた。(PEDT-TTF) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> の単結晶を用いて四端子法で電気抵抗を測定したところ、電気伝導率は室温で 40 S/cm で、活性化エネルギーは約 36 meV で半導体的な挙動を示した。(PEDT-TTF) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> 室温での磁化率は約 $1.50 \times 10^{-2}$ emu/molであった。Curie-Weiss でフィッティングした結果、Curie 定数は 4.37 emu·K/mol で、高スピン状態の Fe <sup>3+</sup> (S=5/2)に近い値を示した。Weiss 温度は-10.7K で、FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> アニオン間の強い反強磁性相互作用の存在が示唆された。第一原理 DFT バンド計算により、Fe の d 軌道成分がフェルミ準位近傍に存在しており、強い $\pi$ -d 相互作用が期待される系である。(PEDT-TTF) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> は金属的なバンド構造が得られたが、 $\pi$ -d 相互作用による半導体化したと考えられる。
	研究の考察・反省	本研究では、結晶の成長条件の最適化が十分に行えず、得られた結晶のサイズや品質にばらつきがあった。このため、より均一で大きな単結晶を得るために、溶媒の選択や蒸気拡散の条件をさらに検討する必要がある。また、 $\pi$ -d 相互作用の具体的な影響を明確にするために、より高精度な理論計算を行うことも今後の課題となる。
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所	研究発表 1. 田中翔悟、亀渕 萌、周 彪、「強い分子間水素結合を有する分子性伝導体(ImH) <sub>x</sub> [H(etdc)] <sub>y</sub> の溶媒による構造制御と物性」、第 18 回分子科学討論会 2024 (京都大学、2024 年 9 月) 2. 高石直輝、渋谷知宙、亀渕 萌、周 彪、「プロトン応答性ヘテロレプティック銅(I)2 核錯体を用いた透明発光体の開発とプロトン伝導性」、第 18 回分子科学討論会 2024 (京都大学、2024 年 9 月)	
研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者	研究成果物 1. R. Nakajima, Y. Morimachi, S. Tanaka, H. Kamebuchi, H. Takahashi, B. Zhou, "A simple pure organic single-component molecular conductor, [HEDT-TTF-dc], based on protonic-defected dicarboxylic acid" <i>Solid State Communications</i> , 2024, <b>389</b> , 115582.	

※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。