3P058

コロネンラジカル陽イオンを用いた3次元伝導性 超分子ローターの開発

(名城大農¹, 京大院理², 金沢大院自然³, 名大院工⁴, 岡山大院自然⁵, 京大低物セ⁶)

〇吉田幸大¹,前里光彦²,熊谷翼秀³,水野元博³,磯村和秀⁴,岸田英夫⁴,和泉正成⁵, 久保園芳博⁵,大塚晃弘⁶,矢持秀起⁶,齋藤軍治¹

Three-Dimensional Conducting Supramolecular Rotor Based on Coronene Radical Cation

(Faculty of Agriculture, Meijo University¹, Graduate School of Science, Kyoto University², Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University³, Graduate School of Engineering, Nagoya University⁴, Research Laboratory for Surface Science, Okayama University⁵, Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University⁶)

 ○Yukihiro Yoshida¹, Mitsuhiko Maesato², Yoshihide Kumagai³, Motohiro Mizuno³, Kazuhide Isomura⁴, Hideo Kishida⁴, Masanari Izumi⁵, Yoshihiro Kubozono⁵, Akihiro Otsuka⁶, Hideki Yamochi⁶, Gunzi Saito¹

【序】点群 C_3 より高い対称性をもつ分子において、そのフロンティア軌道は縮退する。さらに、 この縮退が結晶場においても保たれると、部分酸化(還元)状態のフェルミ準位(=化学ポテ ンシャル)では高い状態密度($N(\epsilon_F)$)が実現する。弱結合 BCS 理論では超伝導転移温度(T_c) は $exp[-1/N(\epsilon_F)]$ に比例するため、軌道縮重が保たれた分子性導体においては高 T_c 超伝導体が期 待できる。この手法を用いて最も成功したのは金属ドープ C_{60} 系で、現在までに約 40 種類の超 伝導体を与えており、分子性物質の中で最も高い T_c (38 K)が達成されている[1]。

最近我々は、カーボンナノチューブやグラフェンの部分構造である D_{6h}対称性多環芳香族炭化 水素コロネン(図 1a)に注目している[2]。高対称性に起因した 2 重縮重 HOMO(e_{2u})ならびに

LUMO (e_{1g}) 準位を有しており(図 1b)、酸化と還元のいずれによっても高 $N(\epsilon_{\rm F})$ イオンラジカル塩の実現が期待できる。久保園らによって-3 価コロネンが超伝導性 $(T_c = 15 \text{ K})$ を示すことが報告された[3]ものの、電荷移動 (CT) 固体の報告例は中性錯体もしくは陰イオンラジカル塩に限られていた。今回、電解酸化法によりコロネン陽イオンラジカル塩の開発に成功したので、結晶構造、電荷状態、分子回転挙動、電子物性について報告する[4]。



図1 コロネンの(a) 分子構造、(b) フロン ティア軌道[4]

【結果と考察】 O_h 対称性モリブデン塩化物クラスター陰イオン $Mo_6X_{14}^{2-}$ (X = Cl, Br) を含む CH₂Cl₂ 中でコロネンの定電流電解酸化を試みたところ、黒色ブロック状結晶(coronene)₃ Mo_6X_{14} が得られた。両塩は同形で、分子性物質としては非常に稀な立方晶系(空間群 Pm3m)に属す る。コロネン分子は(1/2,0,0)に位置し、最近接の8つのコロネン分子を通して等方的な3次元 π 電子ネットワークを構築する(図 2a)。各サイトでは、互いに分子面内に90度回転したコロネン分子が 1/2 の確率で配位する(図 2b)。コロネン分子自体は4回回転軸をもたないが、この

merohedral disorder のために、空間群から要請される4回回転 軸上に位置できる。また、 $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ は(1/2, 1/2, 1/2)に位置し、 (0, 0, 0)には6つのコロネン分子に囲まれた1000Å³程度の大 きな空隙が存在する。以下ではX = Cl塩に焦点を絞り、諸物 性を記述する。

X バンド ESR 測定では、コロネン陽イオンに由来する Lorentz型線形が観測された (g = 2.0029)。図 3aに X = Cl 塩 の電子吸収スペクトルを示す。2×10³ cm⁻¹付近の低波数バン ドはバンド内遷移 (coronene⁰ + coronene⁺ → coronene⁰ + coronene⁺)に帰属できる。また、10–20×10³ cm⁻¹の複数のバ ンドは第 2 HOMO → HOMO 分子内遷移と推測される。この VIS-NIR 領域のバンドはマトリックス中のコロネン陽イオン でも観測されているため、X = Cl 塩中の酸化されたコロネン の軌道縮重は Jahn-Teller 効果により解けていると考えられる。

図 3b に X = Cl 塩の Raman スペクトルを示す。中性コロネ ンでは 1366.3 cm⁻¹ に現れる A_{1g} モードが、X = Cl 塩では 1367.0 cm⁻¹ と 1370.5 cm⁻¹に分裂する。この振動モードはコロ ネン分子の価数と相関をもつため、観測された分裂は電荷不 均一状態を示唆している。重水素化コロネン ($C_{24}D_{12}$)を用 いて作成した X = Cl 塩の 163 K での固体 ²H NMR スペクトル

を図 3c に示す。結晶中でコロネン分子は 面内回転しており、 60° フリップ運動を仮 定したシミュレーション解析により、回 転速度の異なる 2 つの回転種が存在する ことが分かった。各々の回転速度は 5 MHz と 300 MHz と見積もられ、chargerich ならびに charge-poor コロネン分子に 帰属できる。charge-poor コロネンの回転 速度は、DA 交互積層型(coronene)(TCNQ)

(1.1 MHz at 170 K) や DDA 交互積層型 (coronene)₃(TCNQ) (<10 MHz at 140 K) 中の中性コロネン分子の面内回転[2]より 速い。X = Cl塩では $\pi \cdots \pi$ 積層相互作用が 存在しないことが主要因だと考えられる。

X = Cl 塩の静磁化率は、[+1, +1, 0]電荷 不均一状態を仮定した Bleaney-Bowers 式 ($J/k_B = -523$ K) と Curie 式 (2%)の合 算で説明できる (図 3d)。比較的高い室 温伝導度 (1.7 S cm⁻¹)を有するものの、 2.0 GPa の静水圧下においても半導体的挙 動(活性化エネルギー: 0.10 eV)を示し



図 2 (a) (coronene)₃Mo₆X₁₄の結晶 構造、(b) 結晶中のコロネン 分子の merohedral disorder[4]





たことから、(coronene)₃Mo₆X₁₄は不均一な電荷が局在した電子系だと結論できる。

【引用文献】[1] A. Y. Ganin et al., Nat. Mat. 2008, 7, 367. [2] Y. Yoshida et al., Chem. Eur. J. 2013, 19, 12313. [3] Y. Kubozono et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 16476. [4] Y. Yoshida et al., Eur. J. Inorg. Chem., in press. doi: 10.1002/ejic.201400119.