

所属・資格 化学科・教授

申請者氏名 周 彪

研究課題		単一分子性伝導体[M(dmdt) ₂] (M = Ni, Pd, Pt, Au)の合成および物性研究
報告の概要	研究目的 および 研究概要	従来の分子性金属は二種類以上の分子種から構成されていたのに対し、拡張 TTF 骨格を持つジチオレン配位子を用いた金属錯体[Ni(tmdt) ₂]は初めての一種類の分子種から構成された単一分子性金属である。また、申請者らはこの分子の中心金属の Ni を他の遷移金属原子に置換すると、結晶構造を同型に保ったままで物性が大きく異なる一連の単一分子性金属[M(tmdt) ₂] (M = Au, Cu, Pt, Pd)を実現した。また、単一分子性伝導体は配位子分子末端に置換基を導入することにより、分子配列と分子間相互作用を調節することができ、物性を制御することができるという特徴を持っている。本研究では、類似配位子である dmdt を用いて、異なる中心金属が形成する単一分子性伝導体[M(dmdt) ₂] (M = Ni, Pd, Pt, Au)を合成し、それらの構造決定と物性測定を行う。
	研究の結果	本年度はジチオレン配位子 dmdt を用いて新たに[Pt(dmdt) ₂]の微小単結晶を得ることができた。[Pt(dmdt) ₂]では、[Pt(tmdt) ₂]と分子構造が似ているが、分子の配列が異なるため、結晶構造が異なっている。dmdt 配位子末端の回転自由度を持つメチル基があり、結晶構造が制御していることを考えられる。[Pt(dmdt) ₂]の微小結晶を押し固めた試料の伝導度は室温で約 150 S/cm であり、温度依存性をほとんど示さない、10 K でも約 120 S/cm 僅かに減少し、高い伝導度を示した。磁化率は室温で 1.2×10^{-4} emu/mol であり、伝導電子のパウリ常磁性的な振る舞いが見られているが、温度の低下とともに、急激に減少し、120 K 以下でほとんど消失した。これまで非磁性状態で高い伝導度を示す分子性伝導体では観測された例がなく、低温物性に非常に興味を持たれる。第一原理 DFT に基づくバンド構造計算より、フェルミエネルギー付近にディラックコーンが存在することを明らかにした。[Pt(dmdt) ₂]は初の常圧分子性ディラック電子系であるのではないかと考えている。
	研究の考察・反省	一連の単一分子性伝導体[M(dmdt) ₂] (M = Ni, Pd, Pt, Au)は同型構造を持つことがわかった。[M(tmdt) ₂]系と同じように、結晶構造を同型に保ったままで物性が異なる分子性伝導体系であることが考えられる。今後[M(dmdt) ₂] (M = Ni, Pd, Au)を中心に検討を行うと考えている。
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所	研究発表 発表	※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。 1. 中島良太、周彪、「拡張型 TTF ジカルボン酸配位子を有するコバルト錯体の構造と物性」、日本化学会第99 春季年会 (甲南大学、2019 年 3 月) 2. 高橋泰賀、須波圭史、宮川和也、周彪、小林昭子、鹿野田一司、「単一分子種伝導体 Zn(tmdt) ₂ の圧力下 ¹³ C-NMR 測定」日本物理学会第74 回年次大会 (九州大学、2019 年 3 月)
研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者	論文	1. Biao Zhou, Shoji Ishibashi, Tatsuru Ishii, Takahiko Sekine, Ryosuke Takehara, Kazuya Miyagawa, Kazushi Kanoda, Eiji Nishibori, Akiko Kobayashi, "Single-component molecular conductor [Pt(dmdt) ₂] — A three-dimensional ambient-pressure molecular Dirac electron system", <i>Chemical Communications</i> , 55 , 3327-3330 (2019). 2. Shiori Sugiura, Kazuo Shimada, Naoya Tajima, Yutaka Nishio, Taichi Terashima, Takayuki Isono, Reizo Kato, Biao Zhou, Shinya Uji, "Magnetocaloric Effect in Layered Organic Conductor λ-(BETS) ₂ FeCl ₄ ", <i>Journal of the Physical Society of Japan</i> , 87 , 044601 (2018).