平成27年度　　京都大学化学研究所 スーパーコンピュータシステム 利用報告書

分子性導電・磁性材料の設計と理論的解析
Design and theoretical analysis of molecular conducting and magnetic materials

京都大学低温物質科学研究センター 分子性材料開拓・解析研究分野　　中野 義明

研究成果概要

コロネン（cor）と$(M_6O_{19})^{2-}$ (M = Mo, W)から成る$(cor)_3M_6O_{19}$ (M = Mo (**1**), W (**2**))の単結晶を作製し、その構造と物性を調べた[1]。錯体 **1** と **2** は同形であり、測定した範囲（100～298 K）では、構造相転移は観測されなかった。これらの塩は、その物性も酷似しており、以下に錯体 **2** の結果ついて述べる。結晶中には結晶学的に独立なコロネン分子が 2 分子（A と B）存在し、それらが AAB という様式で積層カラムを形成していた。理論的には$(cor)^{\bullet+}$の $^2E_{2u}$ 状態は縮退しているため、ヤーン・テラー（JT）効果により ^2A_u、または $^2B_{3u}$ 状態となり対称性が D_{6h} から D_{2h} に低下すると予想される。UB3LYP/6-31+G(d,p)レベルで$(cor)^{\bullet+}$の構造最適化を行い X 線構造解析の結果と比較したところ、$(cor)^{\bullet+}$は ^2A_u 状態の JT 変形をしていることが分かった。分子 A と B の変形の程度はほぼ同じであり、同程度の電荷を有すると考えられる。このことはラマン分光測定からも支持され、分子 A、B は+2/3 の電荷を有すると考えられる。錯体 **2** の導電性の評価を行ったところ、室温伝導度 3.0 S cm^{-1}、活性化エネルギー29 meV の半導体的挙動を示した。密度汎関数法によるバンド計算の結果、錯体 **2** では、バンドギャップ 23 meV、分子 A、B の電荷はそれぞれ+0.70、+0.61 と見積もられ、実験結果を支持している。また、NMR 測定によりコロネンの運動を調べたところ、コロネンの回転速度は以前の報告よりも遅いことが分かった。本錯体における回転の抑制や静的 JT 歪みの観測は、強固な π–π 相互作用によると考えられる。

発表論文（謝辞あり）

[1] "Conducting π-Columns of Highly Symmetric Coronene, the Smallest Fragment of Graphene", Y. Yoshida, K. Isomura, H. Kishida, Y. Kumagai, M. Mizuno, M. Sakata, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Maesato, G. Saito, *Chem. Eur. J.*, accepted

発表論文（謝辞なし）

[2] D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. I. Troyanov, Y. Nakano, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Dalton Trans.*, 44(20), 9672-9681 (2015)

[3] D. V. Konarev, S. I. Troyanov, K. A. Ustimenko, Y. Nakano, A. F. Shestakov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.*, 54(10), 4597-4599 (2015)

[4] M. Servol, N. Moisan, E. Collet, H. Cailleau, W. Kaszub, L. Toupet, D. Boschetto, T. Ishikawa, A. Moreac, S. Koshihara, M. Maesato, M. Uruichi, X. F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, M. Lorenc, *Phys. Rev. B*, 92(2), 024304/1-9 (2015)

[5] D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, Y. Nakano, M. A. Faraonov, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Inorg. Chem.*, 55(4), 1390-1402 (2016)