

金属錯体を基盤とした一次元物質の 電気物性の実測および予測

植村 一 広^{*1} 佐藤 正 寛^{*2}

Measurements and Prediction of Electrical Properties of One-dimensional Materials Based on Metal Complexes

Kazuhiro UEMURA^{*1} and Masahiro SATO^{*2}

It is possible to obtain one-dimensional assemblies where two kinds of composites are alternately aligned, by mixing electron donor typed complexes such as amidate bridged tetranuclear platinum complexes or trinuclear platinum and palladium complexes, and electron acceptor typed complexes such as polyoxometalates and rhodium dinuclear complexes. In this study, we will show calculated band structures, measured resistivities, and their temperature dependences of several heterometallic one-dimensional assemblies, revealing the relationship with physical properties.

1. 背景と目的

分子性導体は、明確で設計性のある分子が集積した固体物質であり、金属酸化物やセラミックスの無機固体と比較して、電子（バンド）構造を緻密に制御できる利点を有する。我々は、2種類の金属間の σ^* (d_z^2) 軌道での HOMO-LUMO 相互作用を利用して、複数種の金属が規則的に並んだ異種金属一次元鎖錯体を合成してきた。これらは、合成において汎用性が高く、通常、単一種では自発的に一次元鎖化しない金属を組み込み、組み合わせる金属種と配位子を調整することで、一次元鎖全体のバンド構造を制御できる利点を有する。さらに、直接の金属結合はないものの、より金属核数の多い電子アクセプター性のポリオキシメタレート（POM）を用いると、混合原子価一次元集積体が得られ、光学バンドギャップがさらに狭くなることを実験的に明らかにしている。本研究では、これまでに合成に成功している異種金属一次元鎖錯体および混合原子価一次元集積体の電気物性の実測値と、計算で予測された値を比較し、優れた電気物性を示す分子性導体モデルを構築することを目標とした。既に合成に成功している一次元物質群の電気物性を1つ1つ実測し、対象物質の電荷輸送能を、実験と計算の両面から明らかにすること目的とした。

対象とした一次元物質は、図1に示す、 $[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8\}]_n \cdot 6n\text{Me}_2\text{CO}$ (**1**, $\text{piam} = \text{pivalamidate}$), $[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}]_n \cdot 5n\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**), $(\text{NH}_4)_n[\{\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\}\{\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8\}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot 4n\text{CH}_3\text{CN}$ (**3**)の混合原子価POM一次元集積体と、 $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}]_n(\text{PF}_6)_{4n} \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}\{\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}]_n(\text{PF}_6)_{2n}$ (**5**), $[\{\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}]_n(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{4n} \cdot 2n\text{EtOH} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**6**)の異種金属一次元鎖錯体²⁾とした。6化合物の電気物性の実測を進め、計算による理論予測と値を照らし合わせ、優れた電気物性を示す一次元物質のモデルを導くことを目指した。

2. 一次元物質の伝導度測定

1~**6**は、いずれも、2種類の分子が繰り返し並んだ一次元構造を形成している。**1**は $-\text{Mo}_{12}(+5.83)-\text{Pt}_4(+2.25)-$ 、**2**は $-\text{Mo}_{12}(+6)-\text{Pt}_2\text{Pd}(+2.33)-$ 、**3**は $-\text{Mo}_{18}(+6)-\text{Pt}_4(+2.25)-$ の混合原子価状態をとり各ユニットあたり1つの対電子を有している。一方、**4**は $-\text{Rh}_2(+2)-\text{Pt}_4(+2)-$ 、**5**は $-\text{Rh}_2(+2)-\text{Pt}_2\text{Pd}(+2)-$ 、**6**は $-\text{Rh}_2(+2)-\text{Pt}_4(+2)-$ の金属酸化数をとることがわかっている。拡散反射スペクトルで光学バンドギャップを積もると、**1**は1.2 eV、**2**は0.7 eV、**3**は0.6 eV、**4**は2.1 eV、**5**は0.6 eV、**6**は1.2 eVであることがわかった。

2023年3月3日 受理

^{*1}岐阜大学工学部化学・生命工学科

^{*2}東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻

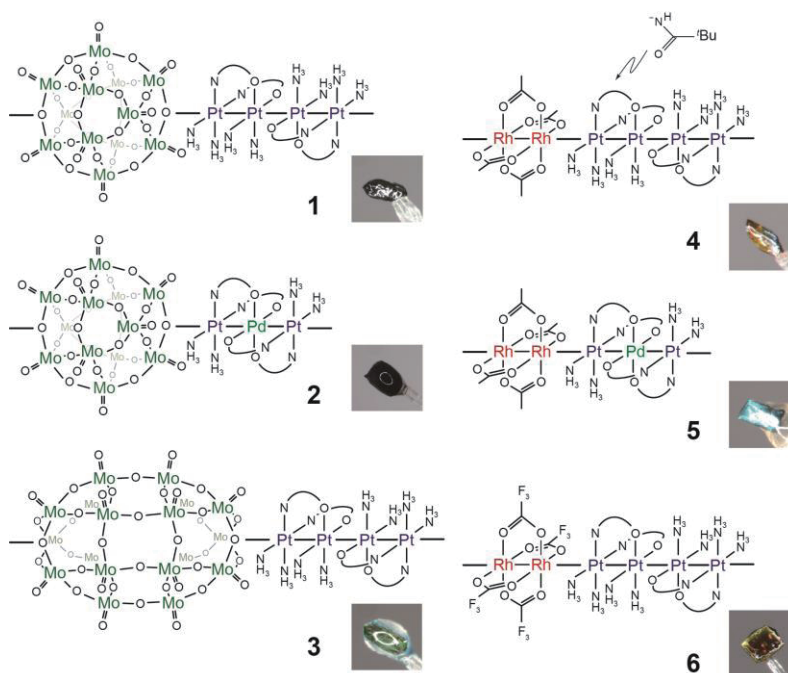


図1 混合原子価一次元集積体1～3および異種金属一次元鎖錯体4～6の構造と単結晶の写真.

1～3のペレットを作成し、二端子法による直流電気伝導度測定をした(図2). 常温での抵抗率は, 1は $3.8 \times 10^7 \Omega\text{cm}$, 2は $4.3 \times 10^6 \Omega\text{cm}$, 3は $9.1 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ であり, 比較的良好に電気が流れることがわかった. 低温になるにつれ, 抵抗率が上昇する半導体的挙動を示し, アレニウスプロットの結果, 活性化エネルギーを1が0.6 eV, 2が0.5 eV, 3が1.8 eVと見積もれた. また, 4もペレットでの二端子法で直流電気伝導度測定したところ, 常温の抵抗率は $2.6 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ であり, 低温にすると抵抗率はわずかに上昇し, 活性化エネルギーは0.7 meVと非常に小さかった. 5と6の伝導度測定は, 現在のところ測定できておらず, 化合物を大量合成でき次第, ペレットによる二端子法で測定する予定である.

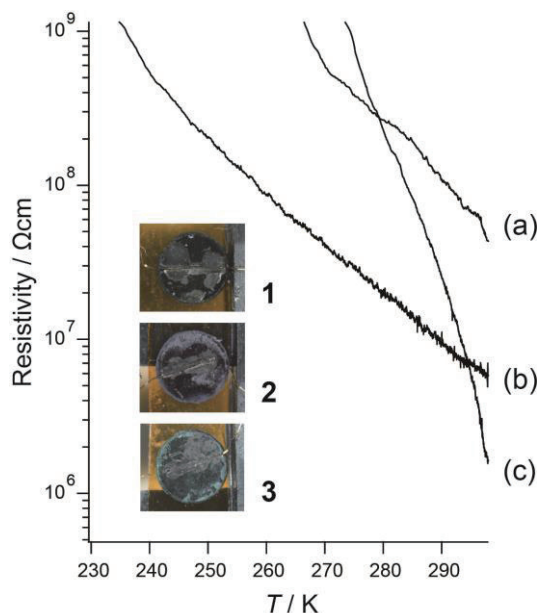


図2 (a) 1, (b) 2および(c) 3の抵抗率の温度依存性.

3. 一次元物質のバンド計算

1～6の結晶構造をもとに, 第一原理計算 Wien2k で状態密度 (DOS) を算出した (図3). 1～3は不対電子を有しているので, up と down スピンを考慮して計算した. 1と2では, 伝導帯を Mo が, 価電子帯を Pt (Pd) が占め, 結晶構造をもとにした電荷分布と電子スピン共鳴 (ESR) の結果と一致した. 1では, フェルミレベル近傍に Mo が占め, 極低温での ESR 測定でも観測できている. 一方, 3では, 伝導帯と価電子帯ともに Pt が占めていた. 4の形式金属酸化数を考慮すると, z 方向への σ 性軌道を伝導帯と価電子帯にもつと考えられ, 計算の結果, フェルミレベルの上下 3 eV 付近に, Pt と Rh 上の電子密度が重なった DOS を確認できた. 一方, 5と6では重なりはあまりみられず, 6では伝導帯と価電子帯ともに Pt が占めていた. 電荷伝導に関する Macrus パラメータ (電子カップリング項 H , 再配向エネルギー λ , 標準

自由エネルギー差 ΔG) を評価し、電気伝導の物理を明らかにした. **1**~**3** では、抵抗率に温度依存性がみられ、計算結果からは電子輸送と考えられ、**4**~**6** では、電子カップリング項 H は電子・正孔輸送ともに $0.05\sim 0.2$ eV、再配向エネルギー λ は、電子輸送が $0.5\sim 2$ eV、正孔輸送が $0\sim 0.3$ eV であり、正孔輸送の λ が小さく、正孔は非局在化しやすいことが示唆された. これは、正孔輸送の場合、電荷移動度の温度依存性が小さい (理想的には活性化エネルギーが 0.1 eV 以下) のに対して、電子輸送の電荷移動度の活性化エネルギーは大きい ($0.1\sim 0.5$ eV 程度) ことを意味し、**4** の抵抗率の温度依存性が小さいことと一致した.

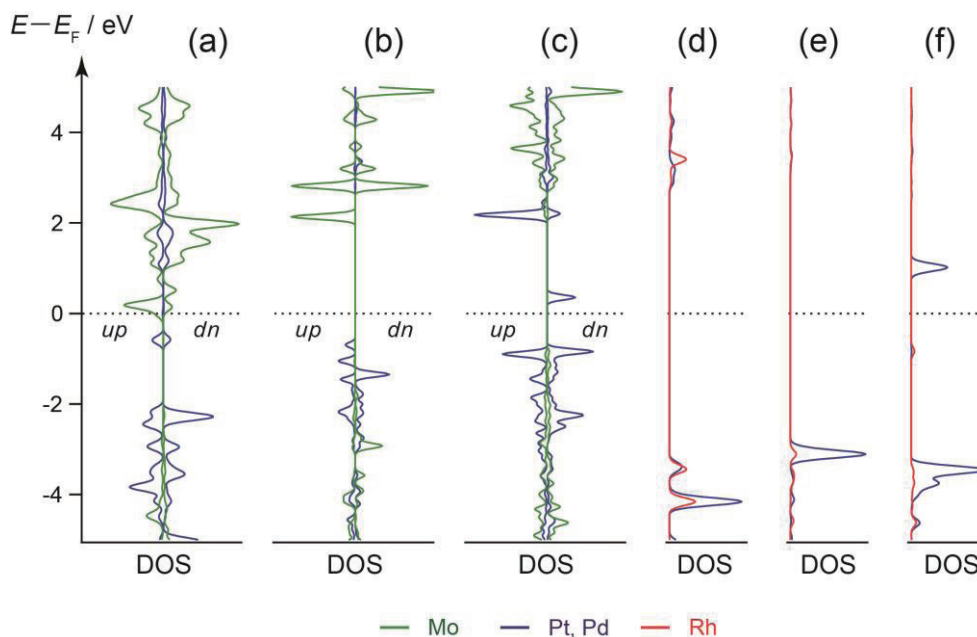


図3 (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) **4**, (e) **5**および (f) **6**のDOS.

4. まとめ

2種類の分子性化合物が繰り返し並んだ一次元状物質の伝導度とDOSを見積もった. 特筆すべき点は、POM単独では絶縁体にも関わらず、別の金属錯体を組み合わせることで、良伝導体になることである. 異方的な伝導度はまだ追跡できておらず、二次元、三次元構造をもつ集積体も見出しており、今後も、導電物性を追跡する予定である.

REFERENCES

- 1) K. Uemura, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 5474-5492.
- 2) K. Uemura, D. Ito, J. Pirillo, Y. Hijikata and A. Saeki, *ACS Omega*, **5** (2020) 30502-30518.