

芳香環に結合したエチル基が電荷移動を担う分子性金属の電気伝導の異方性評価

(愛媛大院理工¹・愛媛大 ADRES²・愛媛大 GRC³・愛媛大 RU: E-USE⁴) ○池田 美沙子¹・佐々木 良城¹・藤川 佳乃¹・森 重樹²・小西 健介¹・小原 敬士¹・高瀬 雅祥¹・出倉 春彦³・内藤 俊雄^{1,2,3,4}

Anisotropy Evaluation of Electrical Conduction in Molecular Metal Based on Charge Transfer Involving Ethyl Groups Surrounding Fused Aromatic Rings (¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ²Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University, ³Geodynamics Research Center (GRC), Ehime University, ⁴Research Unit for Materials Development for Efficient Utilization and Storage of Energy (E-USE)) ○Misako Ikeda,¹ Yoshiki Sasaki,¹ Yoshino Fujikawa,¹ Shigeki Mori,² Kensuke Konishi,¹ Keishi Ohara,¹ Masayoshi Takase,¹ Haruhiko Dekura,³ Toshio Naito^{1,2,3,4}

Most molecular conductors are based on interactions between planar π -conjugated molecules. However, the new molecule EtHAC (Decaethylhexapyrrolohexaazacoronene) (Fig. 1)¹⁾ forms hyperconjugated systems including ethyl groups. The charge-transfer complex (EtHAC)₂I₃ consists of EtHAC^{0.5+} and I₃⁻. It exhibits three-dimensional metallic properties with intermolecular interactions via the ethyl groups.²⁾ In this study, we performed the X-ray structural analyses, DFT band calculations, and measurements of anisotropy in electron spin resonance (ESR) and electrical resistivities. Based on the results, the material exhibits three-dimensional metallic properties. For example, the ratio between the resistivities along the *a*-, *b*-, and *c*-axes is $\rho_a : \rho_b : \rho_c = 1 : 25 - 60 : 20 - 40$. The *a*-axis is parallel to the EtHAC columns. It means that the ethyl groups are involved in the conduction pathways. We will also discuss the interactions between ethyl groups and I₃ anions associated with the anisotropy of electrical conduction.

Keywords : Organic Conductors; Electrical Conductivity; First-principles Calculations

従来の分子性導体は、平面分子に広がる π 共役系を介する電荷移動相互作用により低次元の金属的伝導性を発現するものが大半であった。一方、縮環した芳香環周縁に 10 個のエチル基を持つ有機分子 EtHAC (Decaethylhexapyrrolohexaazacoronene) (Fig. 1)¹⁾ は芳香環からエチル基末端まで広がる超共役系をもつ。EtHAC^{0.5+}ラジカルカチオンと I₃⁻アニオンから構成される電荷移動錯体(EtHAC)₂I₃ は、EtHAC のエチル基を介する電荷移動相互作用により、三次元金属的伝導性を発現する²⁾。

本研究では、(EtHAC)₂I₃ について X 線構造解析、密度汎関数理論に基づく第一原理バンド計算、及び電子スピン共鳴(ESR)と電気抵抗率に関する異方性の測定を行った。ESR の角度依存性と計算結果のフェルミ面はこの物質が三次元金属であることを支持する。また、*a*, *b*, *c* 軸方向の電気抵抗率の比は $\rho_a : \rho_b : \rho_c = 1 : 25 - 60 : 20 - 40$ であり、比較的小さな異方性を示した。これは EtHAC 積層方向(*a* 軸方向)の伝導に加えて、隣接する EtHAC のエチル基間の電荷移動相互作用が伝導に関与していることを裏付ける結果である。発表では伝導の異方性及びエチル基とヨウ素の電子状態に注目して議論する。

1) Y. Sasaki *et.al*, *molecules*, **2020**, 25, 2486. 2) M. Ikeda *et.al*, submitted.

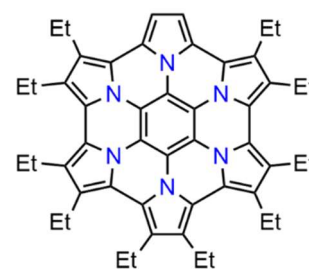


Fig. 1 : Structure of EtHAC.