

99/3/28-31 99年化学会 春の年会

Crown Thioether 錯体を用いた 有機電荷移動錯体の物性

東京工業大学 理学部 化学科
西條純一，宮崎章，榎敏明

【序論】

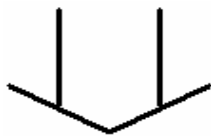
局在 d 電子を含む電荷移動錯体

- ・ 伝導への局在磁性の影響
- ・ 伝導電子による局在電子の磁気秩序化

局在 d 電子系

- ・ $\text{Cu}^{+4/3}$ (DCNQI-Cu)
- ・ CuBr_4^{2-} (BEDT-TTF₆Cu₂Br₈)

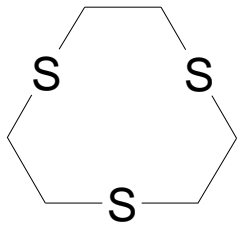
我々はハロゲン化遷移金属 (MX_4^{n-}) を主に使用
しかしながら、一般に相互作用が弱い



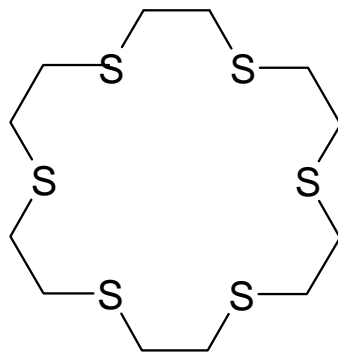
より強い相互作用を持つ d 電子系の探索

Crown Thioether

- 代表例

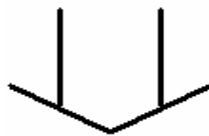


9S3

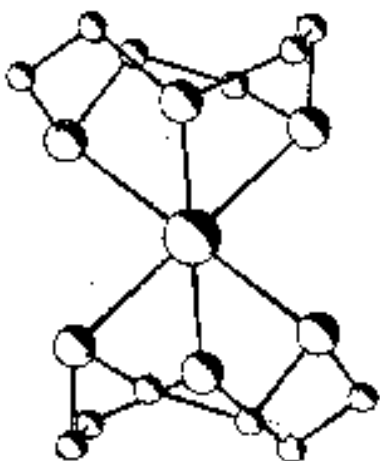


18S6

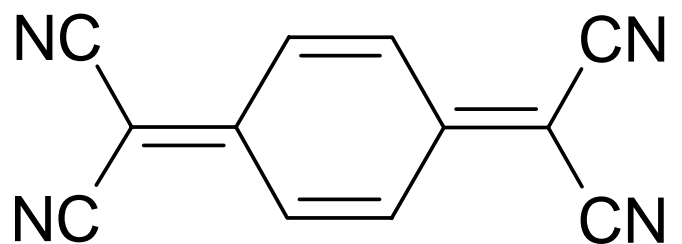
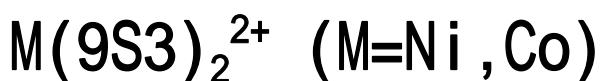
- 遷移金属と配位結合する
- 金属 d 電子と硫黄 p 電子の結びつきが強い



局在 d 電子系として有効？



局在 d 電子系



系

TCNQ

【実験】

- 拡散法による合成

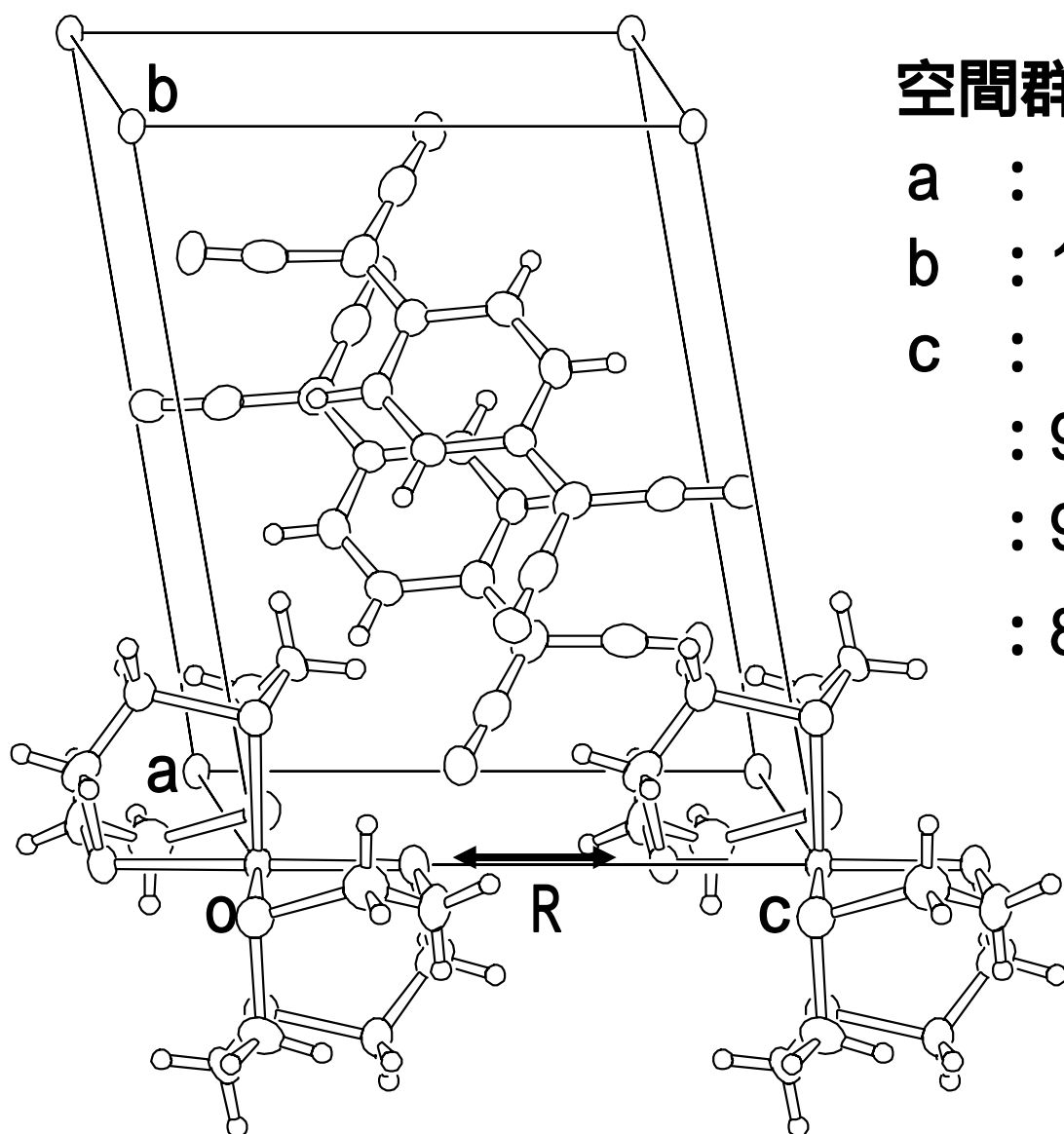
カチオン： $\text{Ni}(\text{9S3})_2(\text{BF}_4)_2$ ， $\text{Co}(\text{9S3})_2(\text{BF}_4)_2$

アニオン：LiTCNQ

室温 及び 50

- X線による構造決定(M=Ni)
- 粉末X線による格子定数決定(M=Co)
- 静磁化率、伝導度の測定

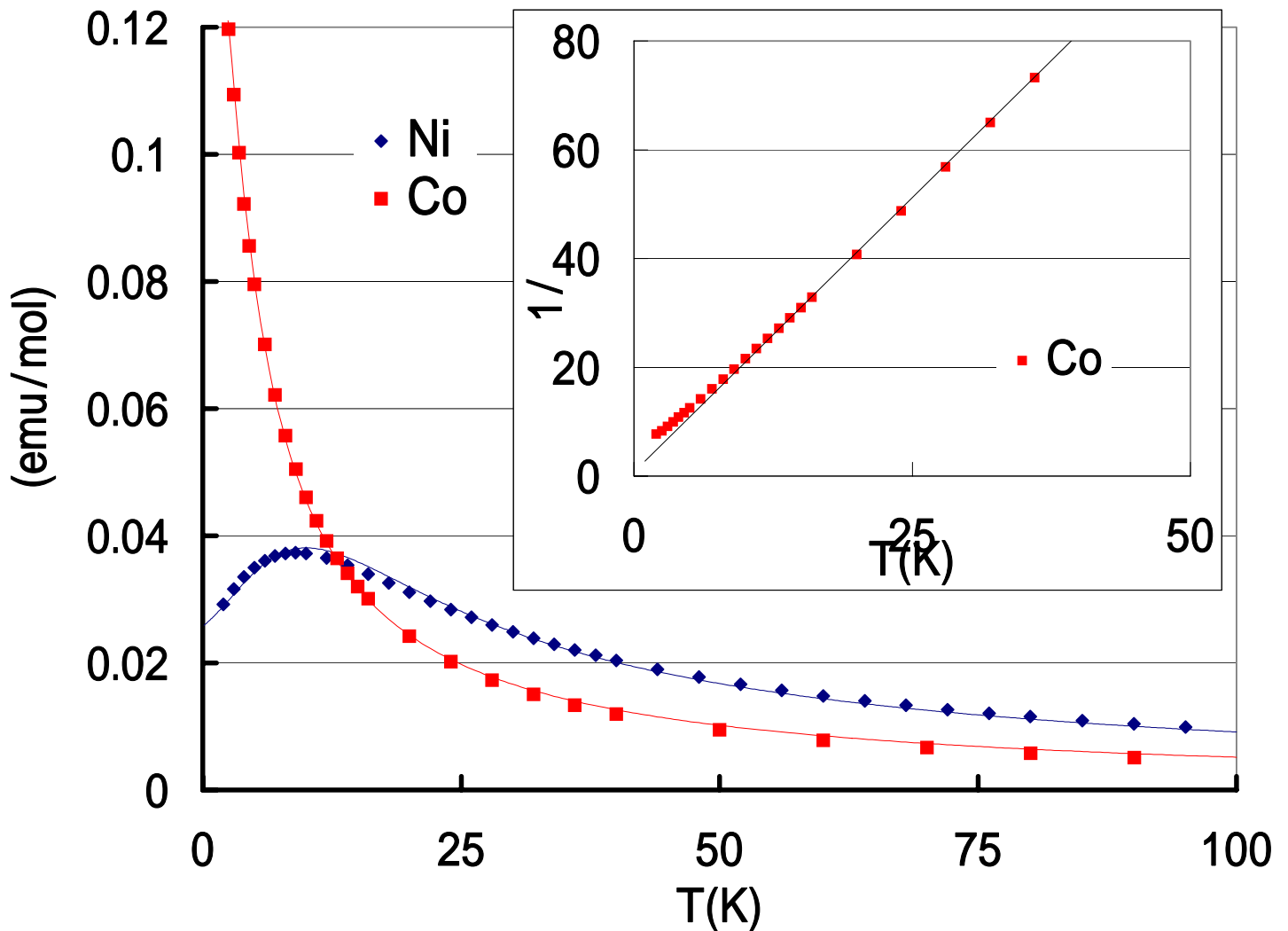
《1:2 塩 $M(9S3)_2TCNQ_2$ 構造》



空間群	$P\bar{1}$
a	: 9.319
b	: 11.555
c	: 8.627
	: 99.692 °
	: 95.855 °
	: 80.253 °

- $TCNQ_2^{2-}$ という強い dimer の混合積層型
- 絶縁体
- c 軸方向へ伸びた $M(9S3)_2^{2+}$ の 1 次元鎖
(S-S 間距離 $R=3.83$)

《1:2 塩 静磁化率》



	M=Co	M=Ni
Curie 定数	0.496 (K·emu/mol) S=1/2	0.967 (K·emu/mol) S=1
Weiss 温度	-0.8 (K)	-3.8 (K)
交換相互作用 J	-1.3 (K)	-2.2 (K)

*J は 1 次元 Heisenberg モデルでのフィッティングより求めた。

《1:3 塩 $M(9S3)_2TCNQ_3$ 構造》

空間群 P1

a : 10.418

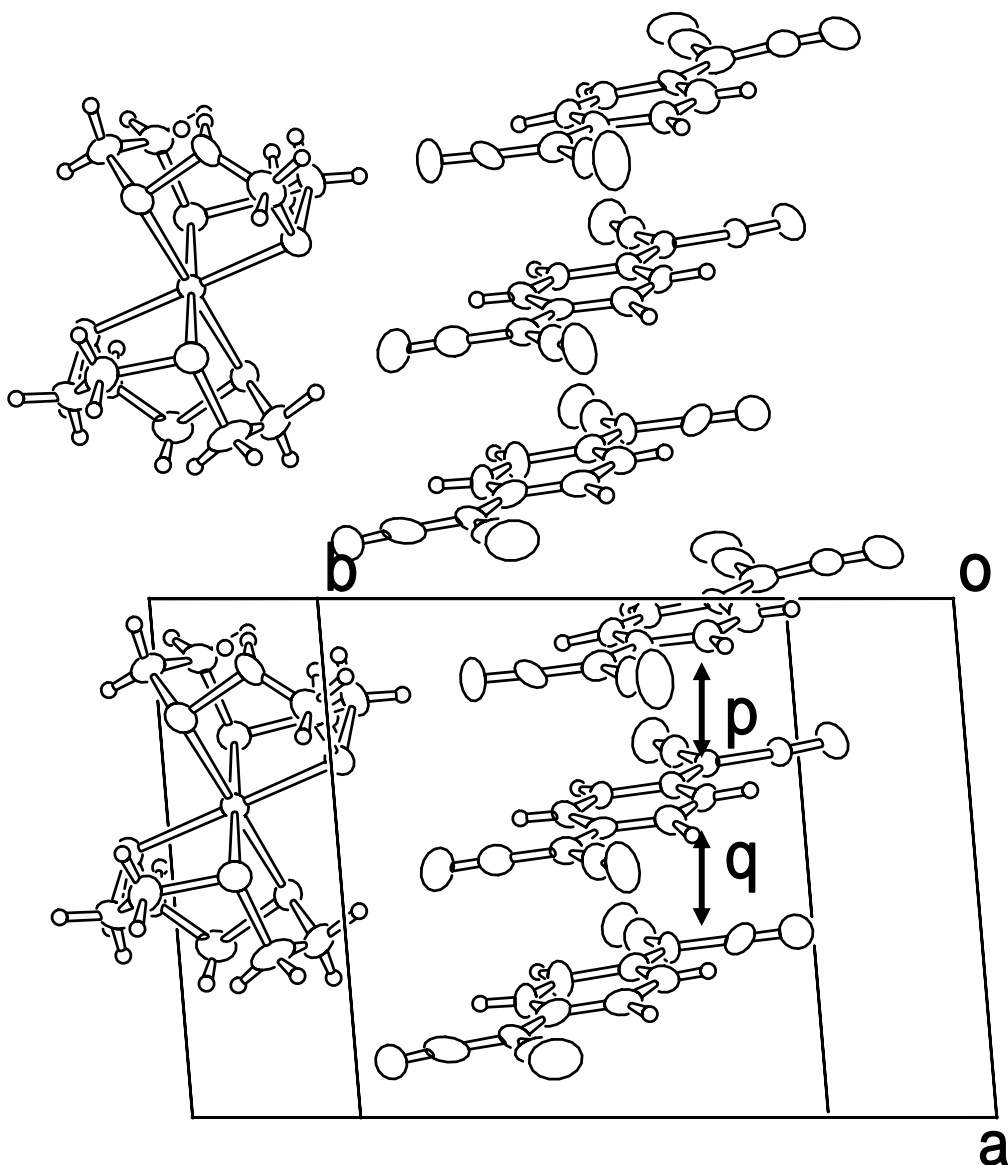
b : 14.535

c : 7.762

: 93.039 °

: 95.477 °

: 92.384 °



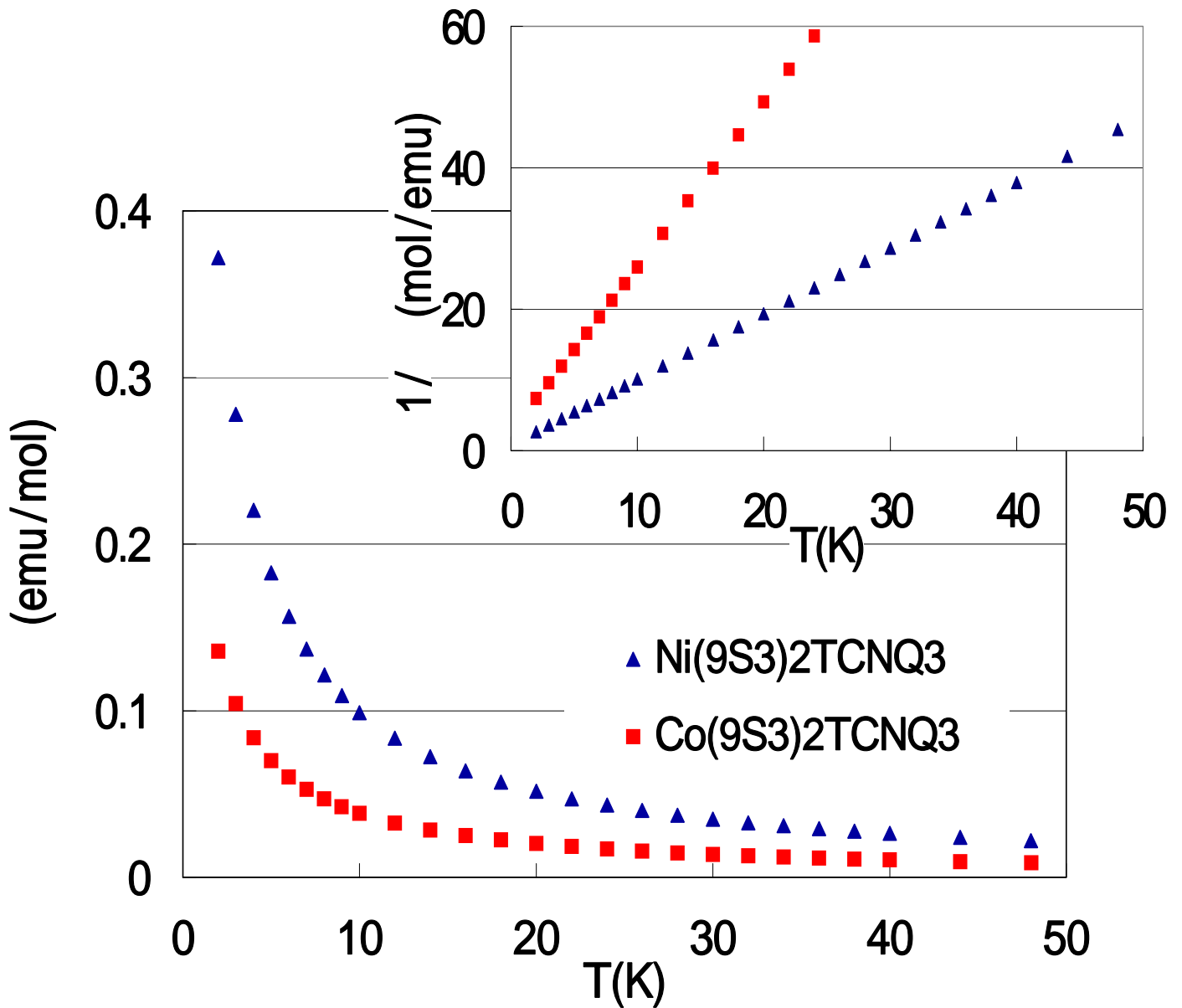
• 重なり積分

trimer 内 : $p=15.7 \times 10^{-3}$, $q=19.2 \times 10^{-3}$

trimer 間 : 0.96×10^{-3}

$TCNQ_3^{2-}$ という強い Trimer

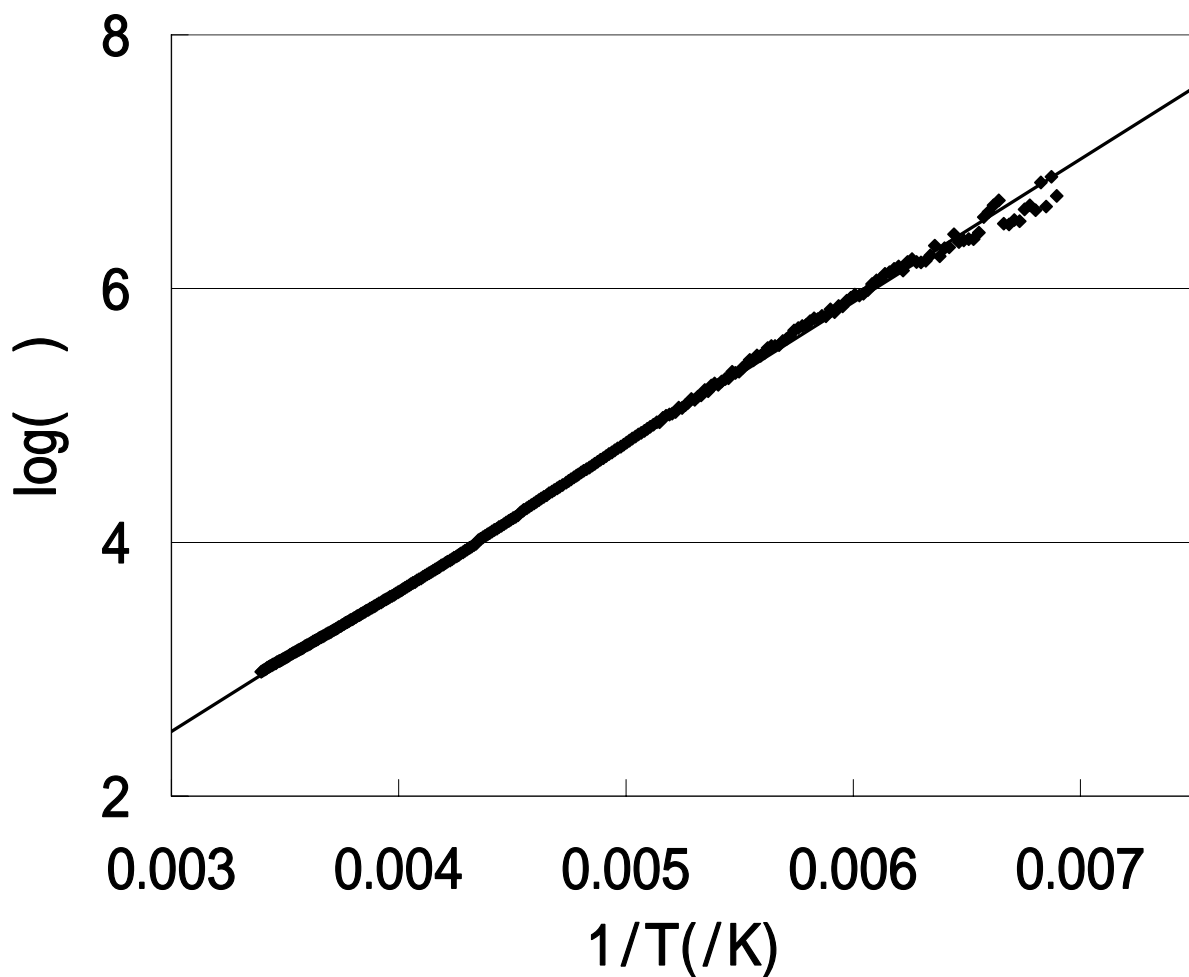
《1:3 塩 静磁化率》



Curie 定数 M=Co 0.48 (K·emu/mol)
 S=1/2
 M=Ni 1.06 (K·emu/mol)
 S=1

Weiss 温度 0

《1:3 塩 電気伝導度 (M=Ni)》



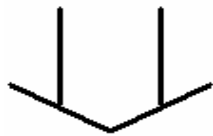
室温での抵抗率 (300K)=778.4 cm

活性化エネルギー $E = 0.221\text{eV}$

【まとめ】

《M(9S3)₂TCNQ₂》

- 混合積層型で TCNQ₂²⁻ という強い dimer
絶縁体
- Crown Thioether 錯体の 1 次元鎖
- 硫黄を通した強い相互作用を持ち、低温で反強磁性的挙動

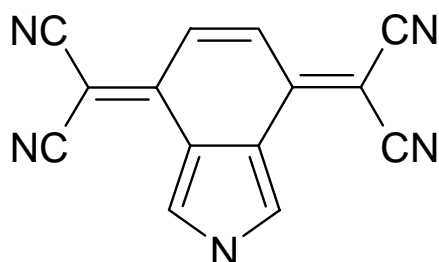
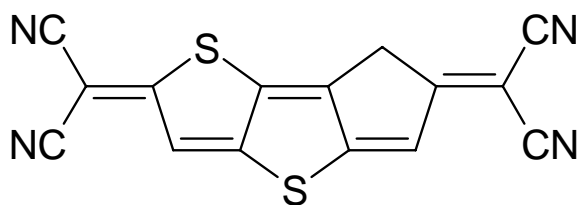
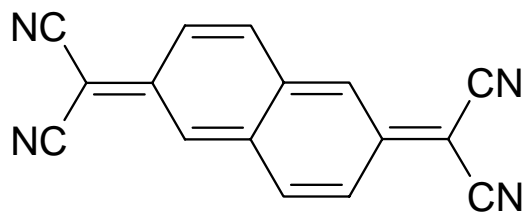
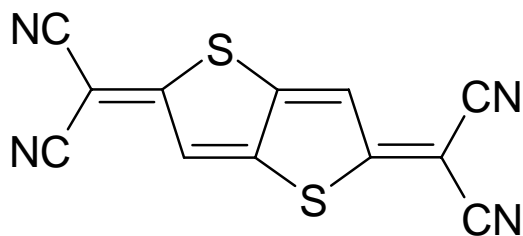


局在 d 電子系として有効

《M(9S3)₂TCNQ₃》

- TCNQ₃²⁻ という強い trimer
 - CrownThioether 錯体が比較的大きいため、TCNQ の重なりを阻害
半導体
- より大きなアクセプタの使用で回避可能？

- TCNQ よりも大きなアクセプタの使用による
-d 系の構築



- ドナー、アクセプタへの組み込み
より直接的な -d 相互作用の発現

