

Title	有機・無機複合体における電荷移動量の制御と物性
Author(s)	吉田, 伝
Citation	
Issue Date	1996-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2306
Rights	
Description	材料科学研究科, 修士

有機・無機複合体における電荷移動量の制御と物性

吉田 伝 (三谷研究室)

近年、分子性固体の分野において、 π 電子系有機物と d 電子系遷移金属とを組み合わせたいわゆる有機・無機複合体を合成し、そこから π 電子系や d 電子系が単独では生み出せないような物性を開拓することで、物性物理の世界を新しく展開させようという動きが活発になっている。本研究で着目する電荷移動 (CT) 錯体 $[M(H_2EDAG)(HEDAG)]TCNQ$ (以下 EDAG 系と略す。 $M=Ni, Pd, Pt$, H_2EDAG =エチレンジアミノグリオキシム) もそのような有機・無機複合体であるが、ここではさらに水素結合を利用して有機アクセプターと遷移金属錯体を分離積層させている点が大きな特色である (下図参照)。本研究ではこの水素結合に関与する H^+ が EDAG 系の物性に果たす役割を明らかにし、より複雑な水素結合ネットワークを持つ分子システムにおいて、新たな物性を引き出すための基礎をかためることを目的としている。さらに EDAG 系における電荷の移動には上とは別の H^+ (遷移金属配位子についている OH の H) が関与している。この H^+ がある割合でとれることにより電荷移動量 ρ が決まるのである。これを利用して ρ の制御が可能かどうかを調べることも本研究の目的の 1 つである。サンプルの合成は $M=Pd$ の場合、 $a) [Pd(H_2EDAG)_2]2Cl + LiTCNQ \rightarrow [Pd(H_{2-\delta}EDAG)(HEDAG)]TCNQ + LiCl + HCl$ という反応を水とエタノールの混合溶媒中に行なうことによって得られる。この場合、TCNQ への電荷移動量 ρ は約 0.7 であることを、ラマン測定で TCNQ の C=C の A_g モードのピーク位置を調べることにより確認できた。さて、上の反応で遷移金属側の出発物質は溶媒中で $[Pd(H_2EDAG)_2] \leftrightarrow [Pd(H_2EDAG)(HEDAG)]^+ + H^+ \leftrightarrow [Pd(HEDAG)_2]^0 + 2H^+$ という溶媒の pH に依存する平衡状態を作っていると考えている。そこで、溶媒の pH を適切に設定することにより $[Pd(H_2EDAG)(HEDAG)]^+$ と $[Pd(HEDAG)_2]^0$ を作りわけ、 $b) x[Pd(H_2EDAG)(HEDAG)]^+ + (1-x)[Pd(HEDAG)_2]^0 + xTCNQ^{-1} + (1-x)TCNQ^0 \rightarrow [Pd(H_2EDAG)_x(HEDAG)_{2-x}]TCNQ$ の反応を行ない ρ の制御を試みた。(この式の通り反応が進めば仕込量 x の値が ρ の値に等しくなるはずである。) 現在までにこの反応で $\rho=0.2, 0.7, 1.0$ の CT 錯体の合成に成功している。 ρ の値はやはりラマン測定により決定した。 $\rho=0.7$ の錯体の c 軸方向の電気伝導度 σ は、室温で約 $80 S cm^{-1}$ であり、室温から 180K 近傍までほとんど温度に依存せず一定の値をとる。ところが約 180K で急激に σ は小さくなり、完全に絶縁体的な振舞いをする。また、降温時と昇温時とで σ は数 10K にわたる履歴を持つ。それと同じ温度域で IR に水素結合に絡んだ NH 振動吸収が急激に現れ、その振動強度は σ と同様な履歴を持つ。そのことから EDAG 系の M-I 転移には $H^+ - \pi$ 電子相互作用が関与しているものと考えている。この相互作用が起きているときに水素結合が結晶中で局在化し、強い NH 振動吸収が現れるのである。更に b) の反応で得られた $\rho=1.0$ のサンプルの IR には室温で既に強い NH 吸収が現れていることから室温で既に水素結合の局在化が起きているものと解釈している。

図は 平成 7 年度修士論文研究発表要旨集参照

keywords

電荷移動量の制御、電子・プロトン相互作用、有機電荷移動錯体