

2D04

## Ru 二核錯体と TCNQ 誘導体からなる電荷移動型集積体の不活性種ドーピングによる電子物性制御

(金沢大院自然<sup>1</sup>, 東北大金研<sup>2</sup>, 東北大多元研<sup>3</sup>) ○西尾正樹<sup>1,2</sup>, 関根良博<sup>2</sup>,  
高坂 亘<sup>2</sup>, 谷口耕治<sup>2</sup>, 星野哲久<sup>3</sup>, 芥川智行<sup>3</sup>, 宮坂 等<sup>2</sup>

## Control of electronic properties of charge-transferred assemblies composed of paddlewheel-type diruthenium complexes and TCNQ derivatives by doping of redox-inert units

(Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, IMR, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, IMRAM, Tohoku Univ.<sup>3</sup>) ○Masaki Nishio<sup>1,2</sup>, Yoshihiro Sekine<sup>2</sup>,  
Wataru Kosaka<sup>2</sup>, Koji Taniguchi<sup>2</sup>, Norihisa Hoshino<sup>3</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>3</sup>, Hitoshi Miyasaka<sup>2</sup>

【緒言】電子ドナー (D) と電子アクセプター (A) から成る集積体への混合原子価の導入は、格子内における容易な電子ホッピングと強い磁氣的相互作用が期待できるため、磁気秩序・伝導性を示す物質を設計する上で重要な指針である。しかし、D と A が D:A = 1:1 で交互配列した DA 型一次元鎖を考えた場合、中性鎖、または完全電荷分離型のイオン性鎖の極限状態のどちらかを安定状態とする場合が多く、一般的には混合原子価にはなり得ない。

ここで DA 型一次元鎖への混合原子価の導入法として、「電荷移動型 DA 鎖 (D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>鎖) への不活性ユニット (P: Pinning dopant) のドーピング」を提案する。このドーピングにおいて取り得る状態を Fig. 1 に示す。上記のように、ドーピングされていない一次元鎖では純粋な中性 DA 状態またはイオン性 D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>状態である。しかし、D サイトに置換する酸化還元不活性な P ユニットのドーピングした場合、D→A の電荷移動により 2 つの P ユニットの挟まれた 1 つのドメイン内は [-P-(D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>)<sub>n</sub>A<sup>0</sup>-P-] と [-P-A<sup>0</sup>(D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>)<sub>n</sub>-P-] の 2 つの状態 (A<sup>0</sup> の位置が左右逆) が考えられる。すなわち、このドメイン内には必ず中性の A<sup>0</sup> (ホール) が存在することとなり、ドメイン内を移動可能な A<sup>0</sup>/A<sup>-</sup> の混合原子価状態となる。一方で P の両隣の A に着目すると、4 つの状態、[-A<sup>0</sup>PA<sup>0</sup>-], [-A<sup>-</sup>PA<sup>-</sup>-], [-A<sup>-</sup>PA<sup>0</sup>-], [-A<sup>0</sup>PA<sup>-</sup>-] が考えられる。このうち後者の 2 つの間で P ユニットの介した電子ホッピングが起こる場合は、ドメイン間の電子輸送が可能となり伝導性が期待できる。一方で (予想ではあるが)、P によりドメイン内の電子が閉じ込められた場合、A<sup>0</sup>A<sup>-</sup> ↔ A<sup>-</sup>A<sup>0</sup> の双極子モーメント変化に対する誘電応答が期待できるかもしれない。

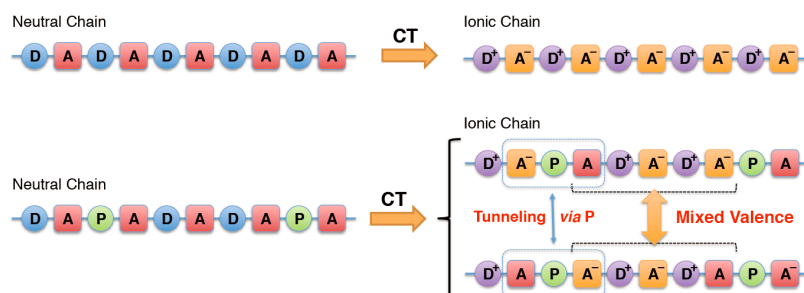


Fig. 1. 電荷移動型 DA 一次元鎖への不活性ユニット (P) のドーピングにおける電荷状態の模式図.

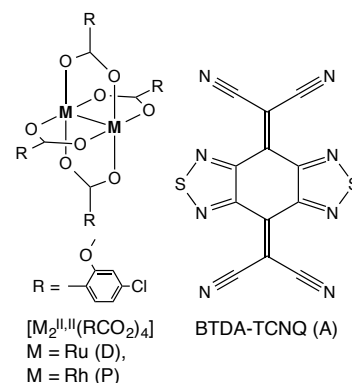


Fig. 2. [M<sub>2</sub>(RCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] と BTDA-TCNQ の構造.

【実験】Dとして $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}(4\text{-Cl-2-MeOPhCO}_2)_4]$  ( $[\text{Ru}_2]$ , 4-Cl-2-MeOPhCO<sub>2</sub> = 4-chloro-2-methoxybenzoate)、AとしてBTDA-TCNQ (bis(1,2,5-thiadiazolo)tetracyanoquinodimethane)を用い(Fig. 2)、 $[\text{Ru}_2(4\text{-Cl-2-MeOPhCO}_2)_4(\text{BTDA-TCNQ})] \cdot 2.5(\text{benzene})$  (**1**)の結晶を得た。**1**は各種測定からDからAに一電子移動した $\text{D}^+\text{A}^-$ 交互一次元鎖を形成していた(本物質系で初のイオン性 $\text{D}^+\text{A}^-$ 鎖を結晶として単離することに成功)。また**1**は室温で安定だが、加熱真空引きすることにより脱溶媒したdry体(**1'**)に結晶性を保ったまま構造相転移することがわかった。また**1**を合成する際に $[\text{Ru}_2]$ と等構造であり酸化還元不活性な $[\text{Rh}_2]$ を混ぜて反応させることによりドーピングサンプルを調製し、そのドーピング率をICP-MSを用いて精確に決定し、**Rh-x%** ( $x = 3, 5, 16$ )とした。また、 $[\text{Rh}_2]$ のみを用いた反応により**1**のRh体(**1-Rh**)を得た。

【結果と考察】各化合物の磁化率測定を行なった。本系では、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]$  ( $S = 3/2$ )、BTDA-TCNQ ( $S = 1/2$ )ともにスピンを持つため、 $J \approx -100$  Kの反強磁性相互作用により、鎖内でフェリ磁性スピン配向する。**1**は、鎖間双極子間の反強磁性的相互作用により、 $T_N = 10.9$  Kで反強磁性転移を示した。 $H$ - $T$ 相図(Fig. 3)より、各化合物においてfresh体からdry体になると反強磁性(AF)相が拡大する。これは、脱溶媒により鎖間距離が短くなり、その結果、鎖間双極子-双極子相互作用が強くなったためであると解釈できる。一方で、ドーピング率が上がると鎖内相関距離が短くなり、すなわち磁気モーメントが小さくなるため、 $T_N$ は低くなる。**Rh-16%**ではもはや転移を示さなかった。

次に、単結晶を用いた直流抵抗率の温度変化を調べたところ、**1-Rh**は絶縁体であったが、それ以外の化合物は半導体的挙動を示した(Fig. 4)。面白いことに、ドーピング率が増えると抵抗率が減少した。また、同じく単結晶を用いた交流インピーダンス測定を行なったところ、直流測定の場合と同じようにドーピング率に比例して抵抗率が減少した。これは、PドーピングによりP $\cdots$ P間のドメインで $\text{A}^0/\text{A}^-$ の混合原子価状態が発現しており、ドーピング量と同数のキャリアが発生し、かつPを介した電子ホッピングが起こった結果であると考えられる。つまり、絶縁体である**1-Rh**をドーピングすることにより、逆にキャリア数を増やし、伝導性を向上させることに成功した。

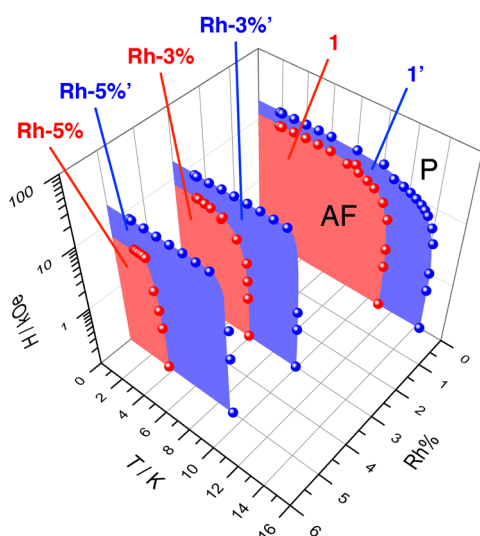


Fig. 3. 各化合物の  $H$ - $T$  相図.

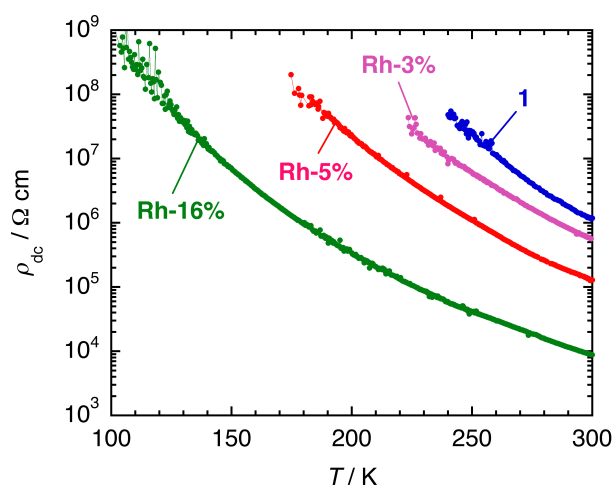


Fig. 4. 各化合物の dc 抵抗率の温度変化.