博士（理　学）　松　田　真　生

学 位 論 文 題 名

Molecular Conductors Based on Axially Substituted Phthalocyanine with Local Magnetic Moment of Fe^{III} for a Novel Low-Dimensional π-d System

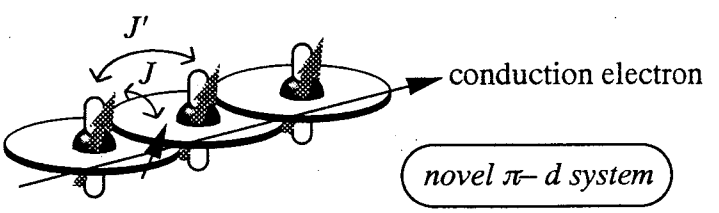
（新規低次元 $\pi-d$ 系としての Fe^{III} 局在磁気モーメントをもつ軸配位フタロシアニン分子性導体）

学位論文内容の要旨

局在磁気モーメントと伝導電子が共存する系では、両者の相互作用によって物性が大きな変調を受ける場合がある。その代表的な例としては、磁性不純物を含んだ金属合金に現れる抵抗極小現象や、マンガン酸化物系において見られる巨大な負の磁気抵抗などが挙げられる。

近年、分子性導体においても、3d 遷移金属を導入し、伝導電子と局在モーメント間に相互作用（π-d 相互作用）を持たせることで、これまでの分子性導体には見られなかった物性を発現させ得る π-d 系が報告され注目されている。

本論文では、新たな π-d 系の構築を目指し、ジシアノ鉄(III)フタロシアニンアニオン $[Fe^{III}(Pc)(CN)_2]^-$ を構成成分とする分子性導体を取り上げた。この系では、伝導経路を形成するフタロシアニン配位子の中心金属に Fe^{III}（$S = 1/2$）を導入している。そのため、結晶構造によらず、π-d の相対配置が固定されている。フタロシアニンを用いた分子性導体としては、face-to-face stack 構造の $[M(Pc)]_yX$ 型のものが良く知られているが、この系に局在モーメントを導入しても、必ずしも物性は大きな変調はうけない。これは、分子間の π-π および d-d 相互作用が物性の発現を支配していることに起因する。これに対し、$[Fe^{III}(Pc)(CN)_2]$ 系では、軸配位子の存在のため、結晶内での分子配列、および、中心金属の d 電子の配置はこれまでの平面型 M(Pc)系と大きく異なる。従って、$[M(Pc)]_yX$ 型の分子性導体では明確になっていない π-d 相互作用について新たな視点で調べることができ、また新規物性の発現も期待される。中心金属の置換が及ぼす分子および結晶構造への影響は小さいと考えられるので、局在モーメントの導入が及ぼす物性への影響は、中心金属が非磁性である Co^{III} の場合と比較することで直接観測することが可能である。



本論文は五章から構成されている。

第二章では、カウンターカチオンが tetraphenylphosphonium (TPP) である部分酸化塩 $TPP[Fe^{III}(Pc)(CN)_2]_2$ について論じた。その結晶構造は、予想通り中心金属が Co^{III} のものと同形であり、フタロシアニン配位子が一方向にのみ重なりを持った一次元系を構築していることが分

かった。重なり積分、高温部での熱電能、並びに反射スペクトルから見積もられたバンド幅に関しては、両結晶に大きな違いは見られず、3/4-filled の金属的なバンド構造を持つことが示唆されたが、その電気・磁気物性には大きな違いが現れた。

まず、室温での比抵抗値は局在モーメントを含む Fe^{III}塩の場合、非磁性である Co^{III}塩の場合に比べ、約一桁大きくなっている。両結晶とも、半導体的な温度依存性を示したが、Co^{III}塩の温度依存性は小さく、低温まで小さな比抵抗値を保つのに対して、Fe^{III}塩は、温度の低下と共に比抵抗が著しく増大し、15 Kで両結晶の比抵抗値の比は9桁にも及ぶ。特に、熱電能の急増の見られる50 K付近で、活性化エネルギーが大きく変化する挙動が見られた。一方、磁化率測定では、 Co^{III}塩が金属に典型的なパウリ常磁性的挙動を示したのに対し、 Fe^{III}塩では、高温部でキュリー常磁性的な挙動を示し、20 K付近で反強磁性的な相互作用の存在を示す磁化率の減少が見られた。結晶内でのFe^{III}原子間の最短距離が7 Å以上であることを考えると、直接的な鉄原子間の磁気的相互作用は考えにくく、この反強磁性相互作用は、伝導電子を介したものであることが示唆された。さらに、Fe^{III}塩の磁気抵抗測定では50 K以下で、伝導軸に垂直な磁場をかけた場合に、巨大な負の磁気抵抗が観測された。磁化率の異方性の測定結果でも、伝導軸に垂直な磁場をかけた場合に、大きな磁化率を得た。これに対し、伝導軸方向に磁場をかけた場合には、負の磁気抵抗および磁化率ともに小さな値が観測された。これらの結果を併せると、50 K以下での比抵抗の増大は、伝導電子の局在モーメントによる spin-flip 散乱に因るものであり、磁場による散乱の抑制が巨大な負の磁気抵抗を引き起こしていると考えられる。以上の結果は、Fe^{III}塩で見られる物性がπ-d 相互作用によって引き起こされていることを強く示唆する。

第三章では、カウンターカチオンが phenyltrimethylammonium (PTMA) である $(PTMA)_x[M^{III}(Pc)(CN)_2]\cdot y(solvent)$の結晶構造と物性について述べた。これらの結晶は電解酸化で得られたものであるにもかかわらず、その結晶構造は、一見するとカチオンとフタロシアニンユニットが1:1で含まれた単純塩 $PTMA[M^{III}(Pc)(CN)_2]$のように見えた。しかし、その結晶中の分子配列は単純塩の結晶とは全く異なっているうえ、物性測定からは、高伝導性やパウリ常磁性など部分酸化状態の形成を示唆する結果が得られた。そこで、詳細に結晶構造を検討したところ、結晶内のディスオーダーした状態にあるカチオンサイトを溶媒分子が部分的に占有していることが分かった。フタロシアニン配位子は、TPP 塩と同様に、一方向にのみ重なりを持っており一次元系を形成していた。重なり積分の値はTPP塩に比べて1割ほど大きくなっており、比抵抗の温度依存性では、高温部で金属的挙動も観測された。重なり積分の値と熱電能測定の結果を TPP 塩のものと比較することで、この結晶の部分酸化度がおおよそ 0.5 であることが見積もられた。この塩の電気・磁気物性も中心金属の局在モーメントの有無によって大きく異なる。比抵抗は、やはりFe^{III}塩の方が大きく、Co^{III}塩と比べ低温で数桁の違いが生じた。磁化率測定の結果はFe^{III}塩、Co^{III}塩ともにTPP塩のものと非常によく似た挙動を示しており、Fe^{III}塩に関しては、伝導電子を介した局在モーメント間の反強磁性的相互作用が観測された。一方、Fe^{III}塩では、40 K以下で、負の磁気抵抗も観測され、π-d 相互作用が物性に大きな影響を与えていることが分かる。

第四章では、two-leg ladder（二本足梯子）構造のフタロシアニンユニット配列を持つ $[PXX][Fe^{III}(Pc)(CN)_2]$について述べた。この結晶は対成分として、有機ドナー分子である *peri*-xanthenoxanthene を含み、PXX 及びフタロシアニンユニットの両方の形式電荷が 0.5 の部分酸化塩で、$[PXX]^{0.5+}[Fe^{III}(Pc)(CN)_2]^{0.5-}$と表される。この結晶に関しても、TPP塩およびPTMA塩同

様に、局在モーメントの有無が物性に大きな影響を与え、Fe^{III}塩において、局在モーメントと伝導電子間の相互作用が存在することを示唆する磁化率、および磁気抵抗測定の結果が得られた。

第五章では、結論として、$[Fe^{III}(Pc)(CN)_2]^-$を用いた分子性導体がπ-d系を構築する上で非常に有望であり、π-d相互作用に基づく興味深い現象を発現し得ることを述べた。

学位論文審査の要旨

主　査　教　授　稲　辺　　保
副　査　教　授　佐々木　陽　一
副　査　教　授　日　夏　幸　雄
副　査　教　授　野　村　一　成
副　査　講　師　内　藤　俊　雄

学位論文題名

Molecular Conductors Based on Axially Substituted Phthalocyanine with Local Magnetic Moment of Fe^{III} for a Novel Low-Dimensional π-d System

（新規低次元 $\pi-d$ 系としての Fe^{III} 局在磁気モーメントをもつ軸配位フタロシアニン分子性導体）

周期的に配置した磁気モーメントを含む導電体は、磁気交換由来の電子物性や外部磁場応答電気物性といった、新しい電気磁気複合物性を示す可能性があり、現在活発に研究されている。申請者はこのような導電体を分子性物質で実現しようと、磁気モーメントをもつ遷移金属イオンを、伝導を担う π 共役系配位子に直接導入した導電体の開発を行なった。さらに、導電体自身の設計については軸配位子を導入することで、特異な π 電子系の積層構造を実現し、これまでの π 共役系配位子錯体を用いた研究とは一線を画す導電性結晶を得ている。具体的にはフタロシアニンを π 共役系配位子とし $S = 1/2$ の低スピン Fe^{III} を導入した dicyano(phthalocyaninato)iron(III) ($Fe^{III}(Pc)(CN)_2$)を用いた物質設計を行い、これを中心金属が非磁性である $Co^{III}(Pc)(CN)_2$ の系と比較して磁気モーメント導入の効果について調べている。

申請者はまず、Co^{III} 系一次元導電性結晶 $TPP[Co^{III}(Pc)(CN)_2]_2$ (TPP = tetraphenylphosphonium)の Fe^{III} 置換体の作成を試み、全く同じ結晶構造を持つ $TPP[Fe^{III}(Pc)(CN)_2]_2$ を得ている。実際、フタロシアニン配位子間の π–π 相互作用の大きさの目安となる重なり積分を、両結晶の構造データから計算すると、ほぼ同じ値が得られ、Co^{III} の Fe^{III} による置換が伝導電子の通り道である π 電子系にほとんど影響を与えていないことを示した。この点については熱電能や反射ス

ペクトルの測定結果からも支持され、両結晶とも約 0.5 eV の幅をもつπ電子系からなるバンドが 3/4 満たされた金属的な電子系を持つことを明らかにした。しかし、両者の一次元伝導軸に沿った電気伝導度の温度変化には著しい違いが見られる。Co^{III}塩では全体に温度変化が小さいのに比べ、Fe^{III}塩は温度低下に伴う比抵抗の増大が著しく、特に 50 K 付近を境にして付加的な電荷担体の散乱が起きているような挙動が見られている。申請者は、この抵抗増加が構造変化に由来していないことを X 線回折実験によって確認しており、さらに、圧力下での電気伝導度の測定を行い、低温側の抵抗増加が圧力の増加、つまりバンド幅の増加によって影響を受けないことを明らかにしている。以上のことから、Fe^{III}塩で観測された電気抵抗の増大は Fe^{III} の局在モーメントに由来するものであることが示唆された。Fe^{III} 塩の磁化率も、Pauli 常磁性的な Co^{III} 塩と比べ特異な挙動を示し、特に絶対値、温度変化ともに大きな異方性を示すことを明らかにした。異方性磁化率については、同様な $Fe^{III}(Pc)(CN)_2$ の一次元分子配列を持つ絶縁性の単純塩を別途作成し、その測定によりこの分子に特徴的な磁化率であることを明らかにしている。さらに申請者は磁場下での電気伝導度測定によって、Fe^{III}塩が巨大な負の磁気抵抗を示すことを見い出している。この負の磁気抵抗は付加的な電荷担体の散乱が起きていると考えられる 50 K 以下で観測され、異方的な磁化率の大きさに対応する負の磁気抵抗の異方性を観測している。つまり、電気伝導を担っているπ電子系がFe^{III}の*d*電子に由来する磁気モーメントの磁場による変調に応答しており、この系が新規π-*d* 系であることを明らかにしている。

申請者は上記の導電体に加え、新たに２種の $Fe^{III}(Pc)(CN)_2$ に基づく導電性結晶を開発し、その構造・物性研究を行っている。ひとつは結晶溶媒がカチオンサイトの一部を置換している一次元導電体で、もう一つは梯子型の $Fe^{III}(Pc)(CN)_2$ の分子配列をもつ導電体であるが、両結晶について Co^{III} 系との比較を行い、上記の系と同様にπ-*d* 相互作用による特徴的な電気伝導度、磁化率、及び負の磁気抵抗が現れることを明らかにしている。

以上申請者は、低次元分子性導電体への局在磁気モーメントの導入による新規π-*d* 系の開発に成功している。特に一次元導電体での巨大な負の磁気抵抗の観測はこの研究で特筆すべき成果と考えられる。また、本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。