

学 位 論 文 題 名

Study on Molecular Conductors Based
on Axially-Substituted Cobalt Phthalocyanine
with Organic π -Donor

(軸配位コバルトフタロシアニンと有機 π ドナー分子を用いた
分子性導体に関する研究)

学位論文内容の要旨

伝導性や磁性といった物質の機能性は分子が集合体となって初めて発現する機能である。それらの性質は個々の分子の配列や、分子間の相互作用に強く依存する。本研究では分子配列と電気物性の相関を調べるため、構造と物性を明確に決められる分子性結晶に注目した。対象とした分子は金属フタロシアニン(Pc)のアキシアル位に軸配位子としてシアノ基を導入した $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ である。平面金属フタロシアニン化合物の場合、 π 配位子の酸化によって得られる導電体は face-to-face で重なった一次元的なカラム構造となるが、本研究で取り上げる分子は軸配位子の立体効果のため階段状に積み重なり、その結果、多次元配列を含む多様な積層構造で結晶化することが中性ラジカル結晶で確認されている。分子性導体において低温まで安定な金属状態、または超伝導状態を実現するためには、二次元的な電子構造を持つ開殻電子系を構築する必要があるが、 π 配位子が完全に一電子酸化された中性ラジカル(half-filled band)では on-site Coulomb 反発エネルギーが電子の伝導の際 energy gap となり、多くの場合 Mott-Hubbard 型の絶縁体になってしまう。そこで本研究では Pc 環が部分的に酸化されたバンド構造を持ち、かつ $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ unit が二次元的に配列した系として、有機 π ドナー分子である PXX (peri-xanthenoxanthene)をカチオン成分とする導電性結晶を取り上げた。PXX は Pc 環と同程度の酸化電位を持ち、電解酸化により四種の結晶を与えることが本研究により見い出され、それらの電気物性と電子構造を明らかにすることを目的とした。

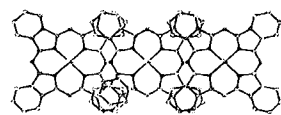
本論文は五章から構成されており、第一章では本研究の背景、目的を述べた。

第二章では本研究での構成分子 PXX の酸化状態を決定する方法を調べた。第三、第四章で議論する部分酸化結晶 $[\text{PXX}]_x[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_y$ の電気物性を理解するためには band filling についての情報が不可欠であるが、Pc 骨格が酸化状態の変化に鈍感であるため、酸化状態を決定するためには、PXX の分子構造から酸化状態を決める必要がある。そこで酸化状態の明確な四種の PXX の電荷移動錯体を作成し、その構造を詳細に調べた。その結果、PXX の HOMO の軌道計算から予想されたように特定の結合が電荷に対して比較的敏感であることが分かった。それらの結合長の変化に着目し、PXX の電荷と結合長との関係を明らかにした。

第三章では梯子状の π - π 積層構造を持つ $[\text{PXX}][\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ (ladder-salt)と $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ unit が type A と type B の重なり方 (図 1) の組み合わせで二次元的に配列した $[\text{PXX}]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ の結晶構造、電気

物性について述べた。PXX の分子骨格構造からそれぞれの結晶中での Co(Pc)(CN)_2 unit の形式電荷は共通に -0.5 であることが分かり、両者共に部分酸化塩であることが明らかになった。両結晶中で PXX は一次元カラム構造を形成しているが、バンド幅が狭く伝導にはほとんど寄与していない。これらの結晶を同じ酸化状態を持つ一次元導体 $\text{TPP}[\text{Co(Pc)(CN)}_2]_2$ (TPP-salt; TPP = tetraphenylphosphonium) と比較することにより、 Co(Pc)(CN)_2 unit の π - π 積層構造の次元性の増加 (一次元 $\rightarrow$ ladder $\rightarrow$ 二次元) が電気物性にどのような影響を与えるのかを述べた。どの結晶も 3/4-filled の金属的なバンドを持ち、実際、金属的な挙動が観測されるが、配列の次元性が增加するにつれて、最小抵抗温度 $T_{\min}$ が低温へシフトし、 $[\text{PXX}]_2[\text{Co(Pc)(CN)}_2]$ では 5 K でも室温の伝導度に匹敵する高伝導性を示すことを明らかにした。しかし type A と type B では重なり積分値の差がかなり大きいので、二次元配列になっても電子系の異方性が大きく、一次元性の強い電子構造になることが反射スペクトル、バンド計算から明らかになった。

(a) Type A overlap mode



(b) Type B overlap mode

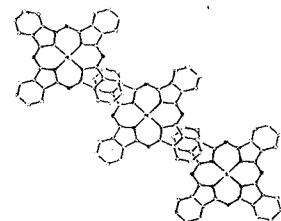


図 1

第四章では $[\text{PXX}]_2[\text{Co(Pc)(CN)}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ((2,1)-salt) と $[\text{PXX}]_4[\text{Co(Pc)(CN)}_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ((4,1)-salt) の構造と電気物性について述べた。これらの結晶中では Co(Pc)(CN)_2 unit は type B の重なり方だけで二次元的な π - π ネットワークを形成している。カチオン成分の PXX は一次元カラム構造で両者ほぼ等しく、組成の差は、(2,1)-salt で Pc の二次元シートが二重になっていることから生じる。第三章で得られた知見からこの種の二次元配列は等方的な二次元電子構造を持つ可能性がある。(2,1)-salt と (4,1)-salt はどちらも常圧下で室温から半導体的な伝導挙動を示すが、比抵抗値が著しく異なる。両結晶の詳細な電気抵抗の異方性測定、また反射スペクトル、ESR 測定から、(2,1)-salt の方は両成分共に部分酸化されているが、(4,1)-salt は Co(Pc)(CN)_2 unit の π 電子系が閉核のままであることが分かった。PXX は第三章の物質中と同様に伝導への寄与が小さく、そのため (4,1)-salt の比抵抗値はかなり大きい。(2,1)-salt が部分酸化であるにもかかわらず、半導体的な挙動を示すのはバンド幅が小さいためと考えられ、実際、静水圧を加えると 0.5 GPa 以上で半導体的な挙動から金属的な伝導挙動を示すようになる。また 1.2 GPa 以上では 5 K まで金属的な挙動が安定化される。これは Co(Pc)(CN)_2 を構成単位として、低温まで金属的な温度依存性を維持した初めての例である。5 K 以下では抵抗値は徐々に上昇していくが、磁場を印加すると負の磁気抵抗が観測される。この挙動は磁場の印加方向に依存しないことから Anderson 局在 (軌道) によるものではなく近藤効果 (スピン) に起因している可能性がある。

第五章では本論文を総括し、本研究を踏まえた超伝導実現への展望、また二次元 π -d 系の構築の可能性について言及した。

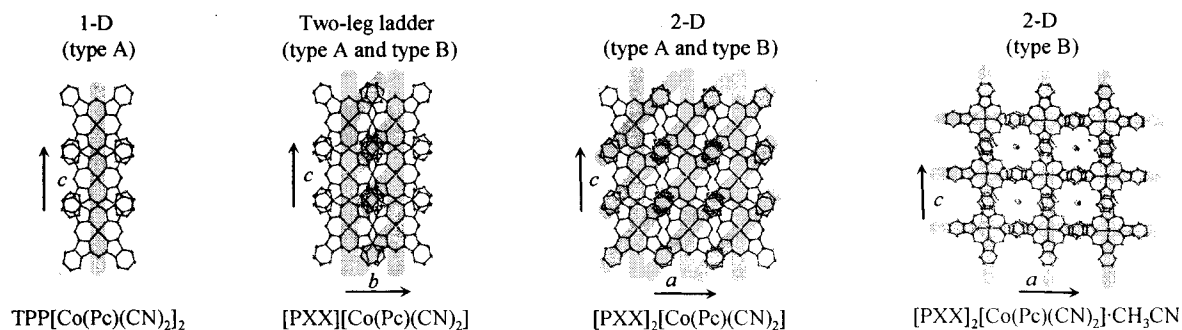


図 2

学位論文審査の要旨

主査	教授	稲 辺	保
副査	教授	魚 崎	浩 平
副査	教授	武 田	定
副査	助教授	内 藤	俊 雄

学 位 論 文 題 名

Study on Molecular Conductors Based on Axially-Substituted Cobalt Phthalocyanine with Organic π -Donor

(軸配位コバルトフタロシアニンと有機 π ドナー分子を用いた
分子性導体に関する研究)

導電性分子結晶は低次元性と強い電子相関が特徴で、そのため特異な物性が現れることから物性科学の対象として注目されており、また様々な新規物質開発も活発に行われている。しかし、これまでに一～二次元電子系を実現した導電体の構成分子の分子骨格はかなり限定されており、新しい分子・結晶設計の指針が待ち望まれている。これは導電経路を形成する π 共役分子が一次元積層構造のみを優先的に形成してしまうことに起因しているが、この問題を解決する方法として、軸配位型の大環状 π 共役系配位子錯体を用いる結晶設計が提案され、実際ジシアノ金属フタロシアニン ($M(Pc)(CN)_2$) の中性ラジカル結晶では一次元から三次元までの多様な積層構造を持つ結晶が得られている。

申請者は特にコバルト錯体に注目し、部分酸化塩結晶を作り出すことを計画したが、この場合、結晶にはカチオン成分も含まれる。これまでに報告された部分酸化塩は全て一次元積層構造となっていることから、申請者はカチオン種の探索により二次元積層構造の実現を目指した。その際、閉殻系のカチオンではなく、 π ラジカルカチオンとなるドナー分子を対象とし、PXX (*perixanthenoxanthene*)を用いることで二次元積層構造が実現されることを見出した。

得られた結晶ではPXX 及び $Co(Pc)(CN)_2$ の両成分ともに部分酸化状態になっている可能性があるが、この酸化の度合いは物性解釈のための重要なパラメータとなる。しかし、Pc 骨格は酸化に鈍感なため、PXX 骨格の変化からこの値を

決める必要がある。申請者はそのため酸化の度合いが明確な4種のPXX電荷移動錯体を作成し、詳細に構造解析を行い、PXXの骨格構造と酸化の度合いの相関を求めた。

申請者はPXXと $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ を共存させ電解することで4種の部分酸化塩結晶を得ている。針状晶の $[\text{PXX}][\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ (1) と $[\text{PXX}]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ (2)、板状晶の $[\text{PXX}]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (3) と $[\text{PXX}]_4[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (4) で、このうち2, 3, 4の結晶中で $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ の二次元積層構造が見出された。また、これらの結晶中でPXXは一次元カラム構造を形成するが、その周期性や乱れ、電荷局在によって伝導性には寄与していないことを示した。結晶1, 2中では $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ が0.5-の電荷を持つことをPXXの骨格構造から明らかにしている。1の結晶中では $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ の一次元鎖が2本梯子状に繋がった、一次元と二次元の中間的な構造となっており、1本鎖の場合より金属的な伝導性が明確に現れることを見出している。また、結晶2の電導度はさらに向上し5 Kでも室温と同程度の導電性を維持することを明らかにしている。結晶2の場合、相互作用の大きさが異なる2種類のPc環の積み重なり方で二次元構造ができていたため、実際の電子系は一次元性が強いことを反射スペクトルとバンド構造の計算から明らかにしている。

一方、結晶3, 4の場合、二次元構造は1種類の積み重なり方のみでできているため、等方性に近い二次元電子系となっていることが期待された。結晶4ではPXXのみが部分酸化状態でPc環は酸化されていないことを、電導度、反射スペクトルから明らかにしている。一方、結晶3ではPXX及び $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ の両方が部分酸化状態であることを、電導度、電子スピン共鳴、反射スペクトルの測定から明らかにしている。結晶3では π 電子系の相互作用が弱いいため、伝導度も低く、その温度依存性も半導体的であるが、加圧することで5 Kまで金属的な電気伝導性を示すことを明らかにしている。残念ながらこれ以下の温度での超伝導の出現は観測されていないが、カチオン成分の選択によって超伝導の可能性が示唆されている。

以上申請者は、フタロシアニンを用い、二次元積層構造をもつ新規部分酸化塩結晶を得、その構造・物性研究を行い注目される成果を得ている。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。