

氏名	比江島 俊 浩
学位（専攻分野）	博士（理学）
学 位 記 番 号	総研大甲第187号
学位授与の日付	平成 8 年 3 月 2 1 日
学位授与の要件	数物科学研究科 構造分子科学専攻 学位規則第4条第1項該当
学 位 論 文 題 目	一次元フタロシアニン伝導体の高圧下の電子物性 － 中心金属から配位子への電子の移動 －
論文審査委員	主 査 教 授 宇理須 恆 雄 教 授 宮 島 清 一 教 授 薬 師 久 彌 助教授 田 原 太 平 助教授 山 下 正 廣（名古屋大学）

1. はじめに

1次元導体として知られる金属フタロシアニン・ラジカル塩(MPc塩)は、1次元カラム内(あるいは分子内)に性格の異なる2つの導電パスの形成を可能にする(図1と図2を参照)。

1つが配位子の作る π -HOMOバンド(π バンド)であり、もう1つが中心金属の作る d_{z^2} バンド(dバンド)である。これらのバンドは、軌道の対称性の上では直交しているものの、空間的、エネルギー的には近接して存在している。

伝導電子の性格が π バンドに由来するか、あるいはdバンドに由来するかは、MPc塩の格子定数に依存している。

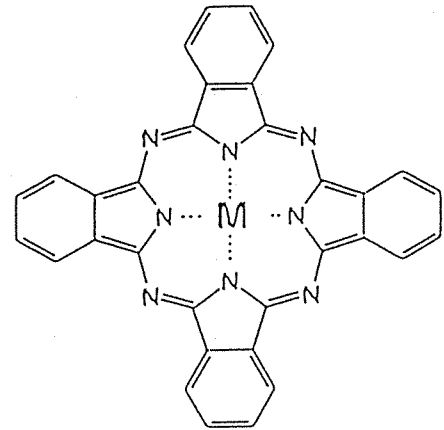
筆者の研究目的は、“格子定数を最も大きく変化させる高圧下では、伝導電子の性格をd- π バンド間で自由に制御することが可能である”、という点を明らかにすることである。

もしこのような現象を実証することができれば、新しい電子相の発現が期待されると同時に、従来の有機導体では困難とされてきた伝導電子濃度と電子物性、局在スピンと伝導電子との相関を解明することが可能である。

本研究では、中心金属の異なる2種類の結晶について上記の可能性を光学吸収スペクトル(500-30000 cm^{-1})の圧力依存性から研究した。

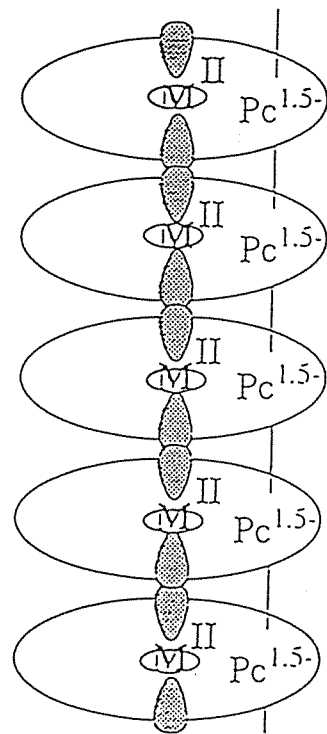
2. $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_x$ の光学吸収スペクトルの圧力依存性 (投稿論文2と3)

$\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_x$ は、配位子 π バンド上の伝導電子(正孔)が一次元金属的な振る舞いを示す。光学的には伝導電子に由来するプラズモン吸収帯が近赤外領域に観測された。この吸収帯の圧力依存性



$M = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$

図1 MPc の分子構造



d-バンド π -バンド

図2 MPc 塩のバンド構造に関する模式図

を図3に示し、その強度とピーク位置の圧力依存性を各々図4(a)と(b)に示した。

プラズモン吸収帯のピーク位置は圧力に対してほとんど変化しないが、その強度は約0.5GPaを境にして急激に減少した。

この結果を有機媒質理論に基づいて解析すると、吸収帯強度の急激な減少は π バンド上の正孔が減少していることを意味している。すなわち π バンド上の正孔が中心金属Ni(II)に移行し、Ni(III)のサイトが発生していることを示している。(この結果は、電子スペクトルと赤外スペクトルの圧力依存性からも同じ現象を支持している)。さらにこの吸収帯が一次元金属由来のプラズモン吸収帯であるという仮定に基づいて、その強度とピーク位置との関係を解析すると(図4△印参照)、約0.5GPaを境にして明らかにシミュレーション結果と実測とが一致していない。この結果は、NiPc(AsF₆)_{0.5}が高压相で既に金属の状態を保持していないことを示している。すなわち π バンド上に擬ギャップが発生していることを示している(金属-非金属転移)。

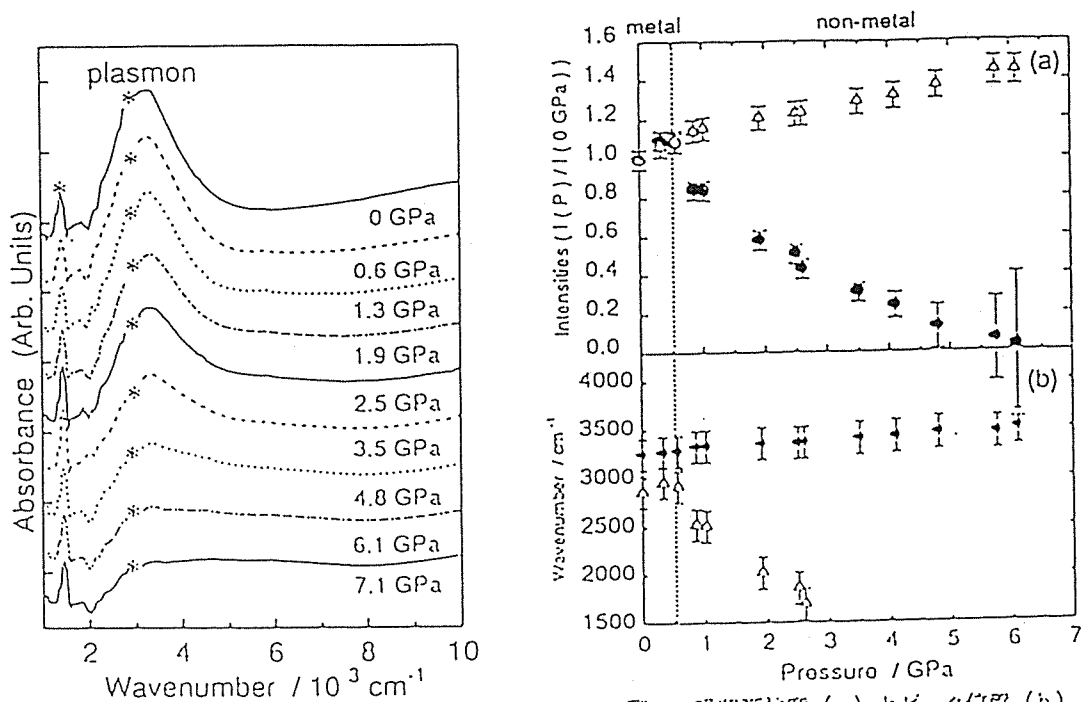


図3 プラズモン吸収帯の圧力依存性

図4 吸収帯強度(a)とピーク位置(b)の圧力依存性(△は、計算結果)

一方、約6000 cm⁻¹に新たな吸収帯が観測され、その強度は圧力とともに増加した。この吸収帯は、Ni(II)-Ni(III)間の電荷移動(CT)吸収帯に帰属される。このCT吸収帯は、その強度が非常に小さく、 π バンドのプラズモン吸収帯より高波数側に観測されている。この結果は、Ni 3d_{z²}軌道間の重なりが小さく、dバンド上のNi(III)が局在化していることを示している。

以上の結果を要約すると、NiPc(AsF₆)_{0.5}は約0.5GPaを境にして π バンド上の正孔が中心金属へ移行し、それに伴って金属・非金属転移が誘起された。また電荷移動によって

発生したNi(III)は、dバンド上で局在化しているものと考えられる。筆者らはこの現象を“d- π 電荷移動”と呼ぶ。

3. $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ の光学吸収スペクトルの圧力依存性 (投稿論文1と3参照)

$\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ は、配位子が部分酸化された $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ と同系の結晶構造を有している。 $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ が金属的な振る舞いを示すのに対して、 $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ の電気的な特性は、 π バンド上の伝導電子が室温近傍で既に半導体的な振る舞いを示している。

この π バンドのギャップについて山門らは、“中心金属Co(d^7)上の局在スピンと π バンド上の伝導電子に働く強い交換相互作用が原因である。”と説明した[1]。筆者は、もし $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ で $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ と同様のd- π 電荷移動が誘起されれば、中心金属上の局在スピン濃度の減少に伴って半導体・金属転移も可能である、という点に興味を持って実験を行った。

$\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ の場合、近赤外領域に配位子 π バンド間のギャップを横切るCT吸収帯が観測される。この吸収帯の圧力依存性を図5に示し、ピーク位置と強度の圧力依存性を図6(各々○印と●印)に示した。

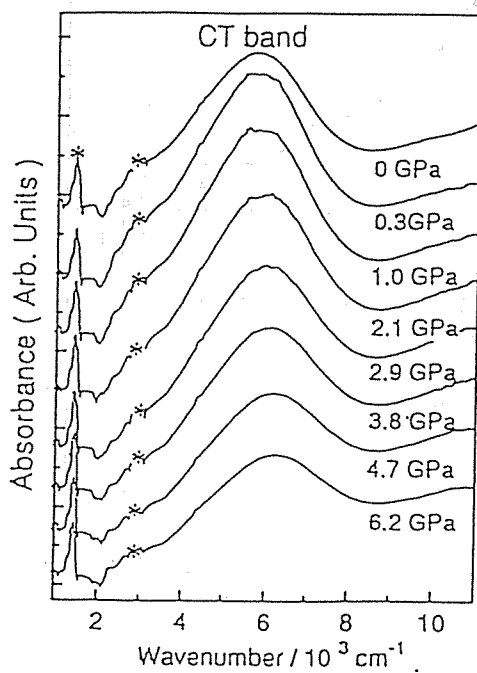


図5 CT吸収帯の圧力依存性

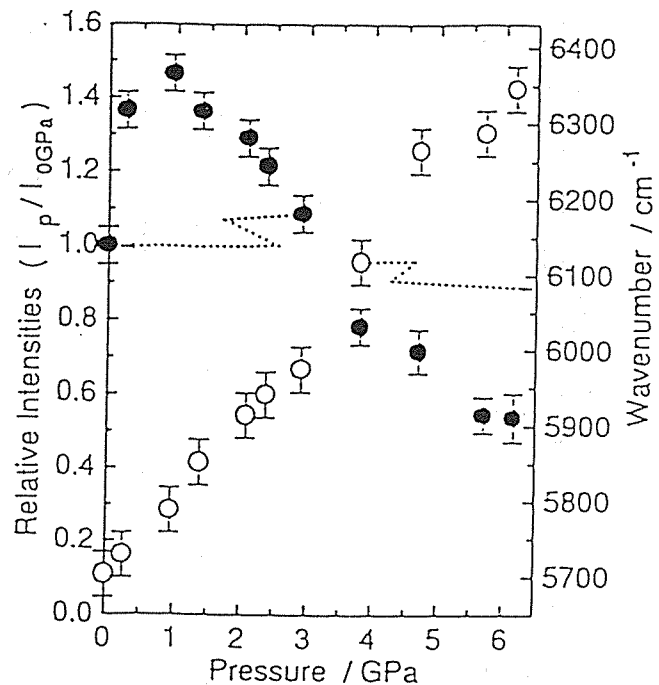


図6 吸収帯強度(○)とピーク位置(●)の圧力依存性

この吸収帯のピーク位置は圧力に対して連続的な高波数シフトを示しているが、その強度は約1.0GPaを境にして急激に減少した。この結果を先の有効媒質理論で解析すると、ピーク位置の圧力変化は π バンドのギャップが増加していることを示しており、半導体-金属転移の可能性を否定している。しかしながら、強度の圧力変化から $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ でも $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ と同様の電荷移動が誘起されていることを示している(可

視と赤外スペクトルの圧力依存性もこの現象を支持している)。

一方、 $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ の場合、 500cm^{-1} 以上の波長領域でCodバンドに基づく新しい吸収帯は観測されなかった。この結果は $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ 同様、分子内電荷移動によって発生した $\text{Co}(\text{III})$ がCodバンド上で局在化していると考えられる。

本研究を要約すると、中心金属の異なる(あるいは電気的な特性の異なる) $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ と $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ の2つの結晶で分子内電荷移動が誘起されたことを実験的に初めて見出した。この結果は、従来の有機導体では困難とされた伝導電子濃度を圧力によって制御し得るということを示唆している。最後に、この分子内電荷移動に関する描像を図7(矢印)に模式的に示す。

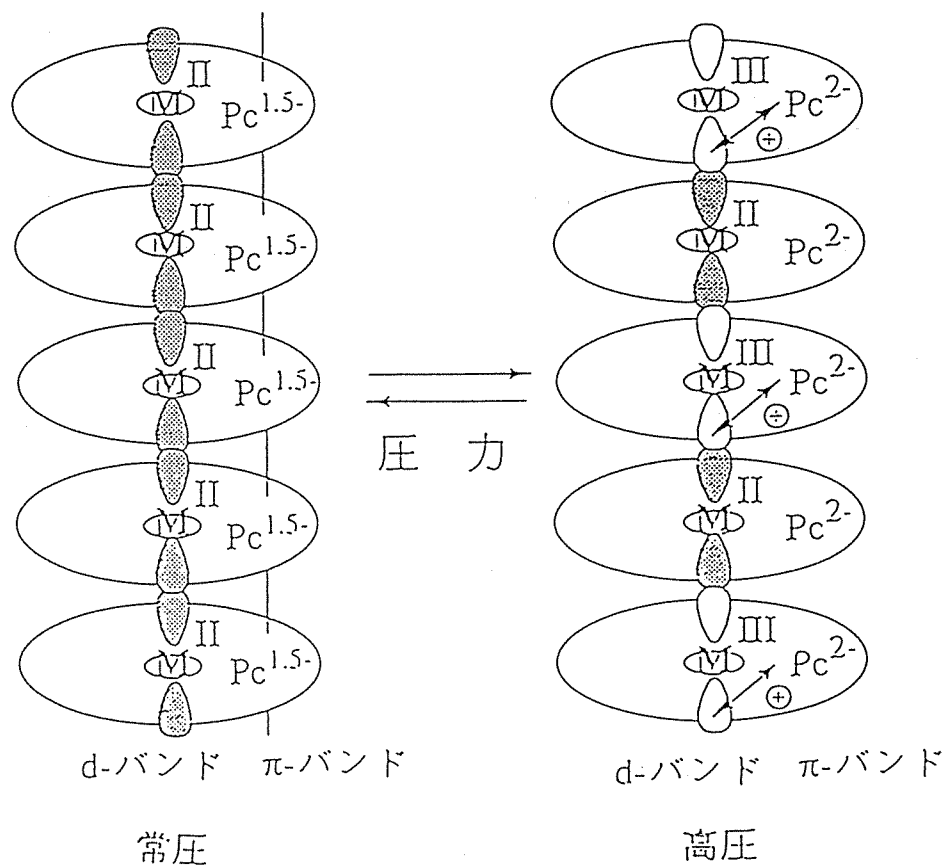


図7 圧力誘起 d- π 電荷移動に関する模式図

[1]H. Yamakado, A. Ugawa, K. Yakushi, K. Awaga, Y. Maruyama, K. Imaeda, and H. Inokuchi, *Synthetic Metals*, 62 6915, (1985)

審査結果の要旨

比江島俊浩君の学位論文は一次元導体として知られる金属フタロシアニン・ラジカル塩に高圧力をかけることにより、伝導電子の性格をd- π バンド間で制御することが可能であることを実験によりはじめて証明したものである。中心金属の異なる2種類の結晶、NiPc(AsF₆)_{0.5}およびCoPc(AsF₆)_{0.5}の光学吸収スペクトルの圧力依存性を調べた。

(1) NiPc(AsF₆)_{0.5}の光学吸収スペクトルの圧力依存性：NiPc(AsF₆)_{0.5}は配位子 π バンド上の伝導電子（正孔）が一次元金属的な振る舞いを示す。この伝導電子に由来するプラズモン吸収帯の強度が約0.5GPaを境に急激に減少することを見出した。この結果を有効媒質理論にもとづいて解析すると、吸収帯強度の急激な減少は π バンド上の正孔が減少していると解釈できる。また、プラズモン吸収帯のピーク位置がシフトしないことから高圧相ではすでに金属の性質を有していないとも結論された。また、約6000cm⁻¹に新たな吸収帯が観測され、その強度は圧力とともに増加した。この吸収帯はNi(II)-Ni(III)間の電荷移動吸収帯に帰属された。以上の結果は π バンド上の正孔が中心金属へ移行し、それに伴って、金属・非金属転移が誘起されたと結論した。この解釈は、バンド間遷移や赤外吸収スペクトルの圧力依存性からも裏付けられた。

(2) CoPc(AsF₆)_{0.5}の光学吸収スペクトルの圧力依存性：CoPc(AsF₆)_{0.5}の電気的特性は、 π バンド上の伝導電子が室温近傍で既に半導体的な振る舞いを示す。近赤外領域にある配位子 π バンド間のギャップを横切るCT吸収帯は圧力に対して連続的な高波数シフトを示し、強度は約1.0GPaを境に急激に減少する。またバンド間遷移と赤外吸収スペクトルはNiPc(AsF₆)_{0.5}と同様の振る舞いを示す。従って、この物質の場合もNiPc(AsF₆)_{0.5}と同様の電荷移動が誘起されていることが示された。

以上より、上記二つの結晶で分子内電荷移動が誘起されたことを実験的に見出すことに初めて成功した。高圧下という難しい実験を乗り越えた結果であり、従来の有機導体では困難とされた伝導電子濃度を圧力によって制御し得るということを示唆する学問的に高い水準にある論文で、審査委員会は出願論文が学位授与に値すると、全員一致で判断した。

また、面接による試験は、学生本人に約1時間にわたって内容についての発表を行わせ、引き続き約2時間にわたって実験技術、分子性導電体、固体物性などの基礎知識および研究の背景などについて質問を行った。これらの質問に適確に答えることが出来、専門分野に関する基礎知識、関連分野についての理解、実験能力、すべて合格水準以上であると判定された。公開発表会における発表および論文のまとめ方も優秀であり、また数報の外国専門誌への論文発表もあることから英語に関する学力も問題ないと判断さ

れる。

以上により、比江島俊浩君は総合的に合格水準を十分満たしていると、全員一致で判定した。