

氏 名 米 原 由 華 子

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第379号

学位授与の日付 平成11年3月24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 Studies on Electronic Structures of Quasi  
One-Dimensional Phthalocyanine Conductors,  
NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> and CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 小林 速男  
教 授 薬師 久彌  
助 教 授 宮島 清一  
助 教 授 山下 敬郎  
教 授 野上 隆（電気通信大学）

The charge-transfer salts of metallo-phthalocyanines (MPcs) make up a family of quasi-one-dimensional organic conductors such as  $\text{MPc}(\text{X})_y$  ( $\text{M} = \text{H}_2, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Pt}$ ;  $\text{X} = \text{I}_3, \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$ ;  $y = 0.33\text{-}1.0$ ). Among these compounds, charge-transfer salts of NiPc, CoPc, and PtPc with  $y = 0.33$  and  $0.5$  form double-chain and two-band systems: the central metal and macrocycle produce one-dimensional  $3d$  and  $\pi$ -bands, respectively. In  $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ , positive holes are doped into this  $\pi$ -band at ambient pressure, being metallic above the metal-insulator transition temperature of  $40\text{K}$ .<sup>i</sup> The narrow  $3d$ -band is located near the Fermi level of the  $\pi$ -band. Due to this closeness, high pressure induces a metal-ligand charge-transfer between the  $3d$  and  $\pi$ -bands, which was proved by the vibrational spectrum in the infrared region, plasmon absorption in the near-infrared region, and interband transition in the visible region.<sup>ii,iii</sup> The high-pressure optical experiment suggests that a metal-insulator transition accompanies the pressure-induced metal-ligand charge transfer. To characterize this pressure-induced insulating phase, they have conducted high pressure experiments of electrical resistivity and thermopower.

The metal-insulator transition temperature goes up to high temperature side on increasing pressure and reached about  $230\text{K}$  at  $1.0\text{GPa}$ . The thermopower under high pressure decreased linearly against temperature and did not show any anomaly around the metal-insulator transition temperature in the same way as those characteristics taken at ambient pressure. Since thermopower is sensitive to the density of states at the Fermi level, both the metal-insulator transition under high and ambient pressure is not accompanied by the opening of a gap at the Fermi level. Therefore, Peierls transition is not compatible with the behavior of the thermopower. These properties resemble  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ , the thermopower of which exhibits linear decrease in the nonmetallic region of  $x = 0.15, 0.20, 0.22$  and  $0.25$  in the same way as the metallic region of  $x = 0$ . A finite density of states was suggested at the Fermi level of these nonmetallic compounds. In these materials, the nonmetallic state is attributed to the localized states.<sup>iv</sup> Thus, there is a possibility that the insulating phase of  $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  is some kind of localized state probably due to the small amount of  $\text{Ni}^{3+}$ , in other words, a small amount of holes in the metal chain or narrow  $3d$  band. The localized  $\text{Ni}^{3+}$  will be distributed randomly in the crystal and this excess charge produces random potentials, which make an influence on the coherent motions of the charge carriers in the  $\pi$ -band. Since the number of  $\text{Ni}^{3+}$  sites increases due to the metal-ligand charge transfer induced by high pressure, the insulating phase expands to the high-temperature region in a  $P$ - $T$  phase diagram. However, the latest data of heat capacity and low-temperature X-ray diffraction study under ambient pressure indicate the possibility of a structural change around the metal-insulator transition temperature such as a torsion of the phthalocyanine molecular "gear" in the  $a, b$ -plane

accompanying the change of crystal system from orthorhombic to monoclinic. Optical experiment which is very sensitive to the lattice dimerization also did not show any evidence of lattice dimerization. Consequently, these structural change will not directly influence on the electronic state of the one-dimensional chain.

Pressure induced d- $\pi$  charge transfer is regarded as a "band-filling control" by pressure. It is very interesting to investigate the physical properties in the various band fillings which result in the different density of state or effective on-site Coulomb repulsion. However, under high-pressure, the practicable measurement is limited. Therefore, they tried to control the band filling at ambient pressure. In the conventional electrochemical method through solution state, the crystal composition settled down one stable phase as a necessary result through an equilibrium condition. Therefore, as the first stage, they tried to develop a new doping method in the "solid state". They used the MPc-PBC composite films (M = Pt, Ni) as the starting material for doping. TBAPF<sub>6</sub> and TBAAsF<sub>6</sub> were adopted as supporting electrolytes. The doped film was characterized by X-ray diffraction, EPMA, ICP, ESR, and conductivity measurement. It showed almost the same properties as the crystals produced by the conventional electrochemical crystallization method. As the second stage, they tried to control the band filling by potential control in the range of the oxidation wave. Judging from the result of the X-ray diffraction study, MPc-PBC could not keep the same crystal structure over the potential range of the anodic peak giving the mixture pattern of undoped and doped one. As a result, they succeeded in the development of a new doping method based in solid state, though the continuous filling control by potential control could not be realized by this method.

CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> shows semiconducting behavior even at ambient temperature in spite of the same band filling and nearly isomorphous crystal structure to NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>. CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> is a typical  $\pi$ -d system in which a localized d-electron coexist with an itinerant  $\pi$ -electron and it is described by the one-dimensional Kondo lattice model. Recently, it is pointed out that the next-nearest-neighbor Coulomb repulsion among  $\pi$ -electrons, the magnetic coupling between  $\pi$  and d-electrons, and the antiferromagnetic coupling between d-d electrons are essential to open a charge gap using the one-dimensional quarter-filled Heisenberg-Kondo lattice model.<sup>v</sup> From the experimental viewpoint, CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> is regarded as the narrow-gap one-dimensional semiconductor by its conducting behavior in the temperature range 20-500 K. To elucidate the electronic structure of  $\pi$ -d system of CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>, they carried out the optical study for CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> (d<sup>7</sup>; magnetic), NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> (d<sup>8</sup>; non-magnetic), and the mixed crystals, Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Pc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>. The mixed crystals were characterized by X-ray measurement, EPMA, ESR, and Raman spectrum. The plasma frequency of CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> is nearly 30 % larger than that of NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>. This result indicates the formation of one-dimensional d-band in CoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>. The plasma edge of Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Pc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> is close to that of NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub> in spite of the small contents of Ni ions. This

means that the overlap of Co  $d_z^2$ -orbital was interrupted by the introduction of non-magnetic Ni ions. It is expected that the magnetic studies of these mixed crystals promote their understanding for this  $\pi$ -d system

---

<sup>i</sup> K. Yakushi, H. Yamakado, M. Yoshitake, N. Kosugi, H. Kuroda, T. Sugano, M. Kinoshita, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Bull Chem. Soc. Jpn.* **62**, 687 (1989).

<sup>ii</sup> T. Hiejima, K. Yakushi, *Solid State Commun.* **95**, 661 (1995).

<sup>iii</sup> T. Hiejima, K. Yakushi, *J. Chem. Phys.* **103**, 3950 (1995).

<sup>iv</sup> I. Maekawa, F. Takagi, Y. Sakai, N. Tsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 2119 (1987).

<sup>v</sup> T. Ogawa, K. Yonemitsu, proceedings of ICSM'98, *in press*.

## 博士論文審査結果の要旨

米原 由華子さんの提出論文の題名は「Studies on Electronic Structures of Quasi One-Dimensional Phthalocyanine Conductors,  $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  and  $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$

(擬一次元フタロシアニン伝導体、 $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  および  $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  の電子構造の研究)」である。米原さんが研究した遷移金属フタロシアニン錯体は非常に長い研究の歴史を持つ一次元伝導体であるが、特に、1980年代より、中心金属のd電子の担う磁性とフタロシアニン分子の $\pi$ 伝導電子間の相互作用が注目されるようになった。本論文は5章よりなる。第1章は序論であり、 $\pi$ 有機分子よりなる有機分子性金属や有機超伝導体の発見と、それらの電子構造、ドーピング効果、 $\pi$ -d電子系を持つ分子性伝導体、フタロシアニン伝導体の特質、本論文の構成と目的等に付いて論じた。第2章では  $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  の高圧下での熱起電力、電気抵抗、比熱の測定を行い、また、反射スペクトルを論じた。特に、高圧下での熱起電力測定は、これまで実験例の少ない研究であり、米原さんは測定セルの製作、調整を行い測定結果を得た。この研究により、熱起電力には抵抗の温度変化より見られた、金属-絶縁体転移の温度領域に置いて転移に伴うギャップの存在を示す変化が見られないことを明らかにした。一方、プラズモン吸収の解析からは金属-絶縁体転移の存在が示唆されているが、高圧下の抵抗の温度変化からは圧力と共に転移温度が、上昇する事が明らかになった。これらの結果に基づき、金属-絶縁体転移の由来をフタロシアニン系独特の $\pi$ -d電子構造の圧力変化と結びつけ、不規則ポテンシャルの発生に伴う電子局在であることを推定している。また、高圧下の反射スペクトルからは予備的な比熱の測定とX線実験より金属-絶縁体転移の近傍で、何らかの構造変化が見られる可能性も示唆された。第3章では白金フタロシアニン( $\text{PtPc}$ )を高分子PBC (poly-bisphenol-A-carbonate) マトリックス中に分散させて取り込み、様々に条件を変えて固相での電気化学的ドーピングを試みた。これは分子性結晶を対象としたものとしては初めての試みであり、得られた膜はX線回折、ESR、光学スペクトルによって調べられた。固相での電気化学的なドーピングによって、フタロシアニン伝導体( $\text{PtPc}(\text{PF}_6)_x\text{-PBC}$ ,  $\text{Ni}(\text{PF}_6)_x\text{-PBC}$ ,  $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_x\text{-PB}$ ) のバンドフィリングを制御する試みが、種々の電位でドーピングすることによりなされたが、X線回折像の吟味より、構造を保ったままフィリングをコントロールすることは困難であることが判明した。第4章では  $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ ,  $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  の偏光反射スペクトルを  $600\text{ cm}^{-1}$  から  $30000\text{ cm}^{-1}$  の範囲で測定し、プラズマ振動数、有効質量、バンドパラメーター等の解析を行った。特に、 $\text{CoPc}$ 系ではdバンドのパラメーターも求められた。また、混晶系、 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  について初めて系統的な研究を行った。混晶系には純粋系には無い3つのAgバンドが現れること、Coのd-d相互作用がNiで断ち切られることなどが明らかにされた。

上記の様に米原さんの研究はd, $\pi$ 電子系が共存する特徴的な一次元分子性伝導体である遷移金属フタロシアニン錯体の電子構造について多くの新たな側面を明らかにしている。これらの成果は3報の論文として報告されており、審査委員全員一致して審査に合格したものと判定した。

米原 由華子さんの博士論文に関する口述試験は1月28日の午前中に実施された。約2時間に亘って米原さんの博士論文の内容について詳細に報告され、審査委員との間で活発な質疑応答がなされた。この結果、研究内容は十分な新知見を含むものであること、また、専門的学力も充分であることが認められた。

また、語学力については、論文が英語で書かれており、また、その内容の一部は既に米原さんを筆頭著者とする原著論文として公表されており、水準に充分達しているものと判断された。2月2日の公開発表会においても、研究内容が簡潔にまとめられ、質問応答も満足すべきものであった。よって、審査委員全員一致して合格と判定した。