

氏 名 丁 玉 琴

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第548号

学位授与の日付 平成13年9月28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 Study of Quasi One-Dimensional Organic Alloy  
 $\text{Co}_x \text{Ni}_{1-x} \text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 小林 速男  
教授 薬師 久彌  
助教授 井上 克也  
助教授 鈴木 敏泰  
主任研究 加藤 礼三 (理化学研究所)  
員

Focusing on the charge-transfer complex of transition-metal phthalocyanine  $MPc$  ( $M=Co: d^7$  and  $Ni: d^8$ ), the present thesis intended to clarify the electronic structure of the quasi-one-dimensional (1D)  $\pi$ - $d$  phthalocyanine system.  $MPc$  makes a stable 1D conductor when the molecule is oxidized with a counter anion such as  $AsF_6^-$ . Phthalocyanine conductors take a characteristic molecular arrangement, in which metal ( $M$ ) chain and ligand ( $Pc$ ) chain coexist in the same molecular stack.  $CoPc$  molecule contains unpaired  $d$ -electrons which is spatially separated from the highest occupied molecular orbital (HOMO). Due to this nature in  $CoPc(AsF_6)_{0.5}$ , the itinerant  $\pi$ -electron coexists with unpaired  $d$ -electron. It has not been investigated in the charge-transfer salt if the unpaired  $d$  electron occupies the  $3d_{z^2}$  orbital like in neutral  $CoPc$ , and whether the unpaired  $d$  electron is localized or forms a 1D band. To elucidate the electronic structure of this possible two-band system, we prepared the charge-transfer salts of  $NiPc$ ,  $CoPc$ , and their mixed crystals, and characterized them by means of elementary analysis, crystal structural analysis, ESR, Raman spectroscopy, reflection spectroscopy, and magnetic susceptibility.

The elementary analysis indicated that the organic alloys  $Co_xNi_{1-x}Pc(AsF_6)_{0.5}$  were prepared in a wide range of  $x$ . The boundary of crystal structure with the tetragonal and orthorhombic system is located between  $x=0.25$  and  $0.45$  in this alloy system, and the parameter  $c$  decreases systematically with the increase of the Co concentration  $x$ . The angular dependence of  $g$  value at  $3.2 K$  clearly showed that the doped  $CoPc$  was relevantly substituted in the alloy. Under the  $633 nm$  excitation, we found new Raman bands at  $368 cm^{-1}$  and  $736 cm^{-1}$ , which appeared only in the mixed crystals. These new Raman bands were significantly suppressed under the  $515 nm$  excitation. In the range of  $x < 0.45$ , the reflection spectra polarized parallel to the  $c$ -axis are similar to that of  $NiPc(AsF_6)_{0.5}$ , while the characteristic spectrum of  $CoPc(AsF_6)_{0.5}$  is observable in the range of  $0.87 \leq x \leq 1$ . The reflection spectra polarized perpendicular to  $c$ -axis in the visible region also show the systematic change. The series of evidences described above indicate that the mixed crystals are formed on the molecular level in the whole range of  $x$ .

Based on the analysis of the well-resolved hyperfine structure in the very dilute alloy, the unpaired  $d$ -electron in  $Co$  was confirmed to occupy the  $3d_{z^2}$  orbital, which is extended perpendicular to the molecular plane. As the  $3d_{z^2}$  orbital is doubly occupied in  $NiPc$  and singly occupied in  $CoPc$ , a repulsive force works between the neighboring  $Ni$  atoms in  $NiPc(AsF_6)_{0.5}$ , whereas an attractive force works between the  $Co$  atoms in  $CoPc(AsF_6)_{0.5}$ . This result explains the systematic change of the  $c$  parameters of the mixed crystal. The appearance of the new Raman bands is interpreted as a resonance effect, because first the second harmonic band appears, second they show a strong excitation dependence, and third they are highly sensitive to the introduction of  $CoPc$ .

This finding indicates that a new excited state is formed in the mixed crystals. As these new peaks at  $368\text{ cm}^{-1}$  and  $736\text{ cm}^{-1}$  appear only in the  $(c,c)$  polarization, the optical transition to this new excited state is polarized along the  $c$ -axis. Therefore the excited state is associated with the inter-molecular charge-transfer state between the  $3d$  orbitals of neighboring CoPc and NiPc. The Co concentration dependence of the Raman intensity of the new peaks presents an asymmetric tendency with respect to the concentration of Co, and is qualitatively reproduced by the function of  $x(1-x)^2$ . This implies that the band at  $368\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the  $a_{1g}$  mode of NiPc. According to the molecular orbital calculation, the energy difference between  $3d_{z^2}$  and  $3d_{x^2-y^2}$  orbitals is about 2 eV, which is close to the excitation energy of the new optical transition. Therefore, the new optical transition is assigned to the inter-molecular charge-transfer transition from the  $3d_{z^2}$  orbital of Co to the  $3d_{x^2-y^2}$  orbital of Ni. This means that the introduction of the electron into the  $3d_{x^2-y^2}$  orbital induces the geometrical change to the inner macrocycle.

The reflection spectra in the infrared region provides the information on the bandwidth and anisotropy of a conduction band. Comparing with the spectrum of  $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ , the reflectivity of  $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  in the mid-infrared region shows an additional optical transition. Therefore, we analyzed the reflection and conductivity spectra using Drude and Lorentz models. The total plasma frequency of the  $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  is much larger than that of  $\text{NiPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ , which strongly suggests that the  $3d$  orbital also contributes to the optical transition of  $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  in the mid-infrared region. The Drude and Lorentz terms are associated with the  $3/4$ -filled  $\pi$ -band and  $1/2$ -filled  $d$ -band. Assuming the 1D tight-binding model for the  $\pi$ -band and 1D Hubbard band model for the  $d$ -band, the bandwidth of  $\text{CoPc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  was estimated as 1.8~2.1 eV for the  $\pi$ -band and 0.5~0.6 eV for the  $d$ -band. The low excitation energy of the mid-infrared transition suggests that the  $3d$ -band is located near the Fermi level of the  $3/4$ -filled  $\pi$ -band.

In a dilute alloy ( $x \ll 1$ ), the magnetic moment of  $\text{Co}^{2+}$  ion is localized. The purpose of the ESR properties of dilute  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  is to obtain the magnitude of the exchange interaction between the local moment of  $\text{Co}^{2+}$  ions and itinerant spins of Pc-ligand. Using a molecular field approximation, we analyzed the temperature dependence of the  $g$  value and linewidth in the high temperature regime, in which the hyperfine signal was replaced by a single Lorentzian line. The broad single line comes from the coupling between the  $d$ - and  $\pi$ -spins through the exchange interaction. Based on the numerical simulation of the  $g$  value and line shape of the ESR signals of  $\text{Co}_{0.01}\text{Ni}_{0.99}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ , the exchange interaction between  $d$ - and  $\pi$ -spins and the density states at Fermi level were obtained as  $|J_{\pi d}| = 0.013 \pm 0.002\text{ eV}$  and  $D_F = 3.8 \pm 0.2\text{ eV}^{-1}$ , respectively. Using these parameters, the Kondo and RKKY temperatures were estimated as  $2 \times 10^{-5}\text{ K}$  and  $7\text{ K}$ . This result is consistent with the magnetic susceptibility of the alloy system which conforms to the Curie-Weiss law down to 2 K.

This result suggests a small hybridization between the Co  $3d_{z^2}$  orbital and Pc HOMO of the neighbour molecule as well as the small exchange energy between Co  $3d_{z^2}$  and HOMO within the same molecule. The magnetic susceptibility of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$  consists of Curie-Weiss term and nearly temperature independent term. The Curie constant first increases up to  $x=0.1$ , then decreases in high Co concentration region. The enhancement of the Co concentration increases the CoPc pair, and then the direct antiferromagnetic interaction between the pairs suppresses the Curie constants. This feature is consistent with the formation of the half-filled 1D band.

In conclusion, the formation of the  $3d_{z^2}$  band was verified by the optical spectrum and the magnetic properties of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ . Both results are consistent with each other.

## 論文の審査結果の要旨

丁玉琴(Yuqin Ding)さんの提出論文の題名は「Study of Quasi One-Dimensional Organic Alloy  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ 」である。フタロシアニン(Pcと略称される)化合物は長い研究の歴史を持つ一次元分子性伝導体である。特に、 $\pi$ 電子系のみが物性に関与する通常の有機伝導体とは異なり中心金属として遷移金属を持つフタロシアニン分子では分子平面に広がった $\pi$ 電子と共に、遷移金属原子のd電子がその電子物性において重要な役割を担っている。このような特徴のためにフタロシアニン伝導体は分子性伝導体における $\pi$ -d相互作用の研究に適した数少ない系の1つである。丁玉琴さんは中心金属にCoやNiが入ったCoPc, NiPcおよびCoとNiを混ぜ合わせた「合金系」について、光学的測定および磁氣的測定を広範囲に行い、これまで、解明されていなかった遷移金属フタロシアニン伝導体の電子構造の全体像を明らかにした。

本論文は6章よりなり、第一章では有機伝導体についての基礎知識、特に、ハバードハミルトニアン、分子性伝導体の光学スペクトル、および、フタロシアニン伝導体について知られている基本的な事柄を記述した。第二章では結晶作成、光学測定、磁気測定及び熱起電力などの実験についての記述がなされている。第三章から第五章では実験結果とその解析および議論について記述し、第六章はまとめである。

丁玉琴さんは、中心金属としてNiとCoを種々の組成比で含む一連の「合金系」の結晶を電気分解法で作成した。EPMA (electron probe microanalysis) で求めた $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Pc}(\text{AsF}_6)_{0.5}$ 結晶のNi/Coの組成比と結晶の作成のために混ぜ合わせ調整したNiPcとCoPcの組成比がxの全領域で良い一致を示した。また、CoPc( $\text{AsF}_6$ )<sub>0.5</sub>は正方晶系で、NiPc( $\text{AsF}_6$ )<sub>0.5</sub>は斜方晶系であるがx=0.35近傍で結晶系の入れ替わりが起こることが判った。xの減少と共に隣接するフタロシアニン分子の金属原子間距離が増加するのは、Niの増加と共に3dz<sup>2</sup>軌道の電子間反発が増加するためと解釈される。磁化率はxが小さい範囲では主にCo<sup>2+</sup>に起因するCurie常磁性が現れ、xの増加と共に増大するが、x>0.1ではCoの濃度が増え、隣接するCoPcの相互作用によりスピン一重項を形成する傾向を示し、磁化率はx=0.33近傍で極大となる。xが十分大きい領域ではCurie項は小さな格子欠陥に基づく部分を除いてほぼ完全に消失するということが判った。NiPc( $\text{AsF}_6$ )<sub>0.5</sub>に1%のCoを含むCo<sub>0.01</sub>Ni<sub>0.99</sub>Pc( $\text{AsF}_6$ )<sub>0.5</sub>結晶のESRを検討し、Co上に局在する電子スピンのg値の異方性、Co核スピンの異方的微細構造因子を決定した。また、ESR線形を希薄合金の現象論的理論に基づいて解析し、 $\pi$ 電子とd電子間の交換相互作用をおよそ $|J_{\pi d}| = 0.013 \pm 0.002$  eVと見積もった。合金系の光学測定では純粋のCoPc( $\text{AsF}_6$ )<sub>0.5</sub>やNiPc( $\text{AsF}_6$ )<sub>0.5</sub>では観測されない新しいラマン吸収帯がc軸偏光のスペクトルに現れることを新たに見出し、その混晶比依存性を検討した結果、この吸収はCoPc分子からNiPcへの電子遷移とカップルしたフタロシアニン分子骨格のブリージングモードによるものであることを明らかにした。また、CoPc( $\text{AsF}_6$ )<sub>0.5</sub>の反射スペクトルがNiPc( $\text{AsF}_6$ )<sub>0.5</sub>の反射スペクトルとは異なり、中赤外領域に遷移金属の3dレベル間の光学遷移を示す事を見出し、 $\pi$ 電子系には1次元強束縛バンドをd電子に1次元ハバードバンドを仮定して反射スペクトルの解析を行い、それぞれのバンド幅を1.8-2.1 eV, 0.5-0.6 eVと求めた。

上記の様に丁玉琴さんはフタロシアニン伝導体の基本となる電子構造および磁氣的性質を調べ、多くの興味深い新事実を発見した。本研究は代表的な一次元p-d伝導体である遷移金属フタロシアニン化合物の電子構造の特徴を解明した重要な研究であり、審査委員全員一致して審査に合格したものと判定した。

丁玉琴さんの博士論文に関する口述試験は7月18日に実施された。約1時間に亘って丁玉琴さんの博士論文の内容について詳細に報告され、その後審査委員との間で活発な質疑応答がなされた。その結果、博士論文の内容は本人を筆頭著者とする2報の論文を含む数報の論文として公表されており、十分な新知見を含むものであること、および、専門的学力も十分であることが認められた。

また、全ての質疑は英語でなされ、博士論文が明晰な英語で書かれていることより、十分な語学力を持っているものと判断された。8月31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、質疑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。