

氏 名 佐 藤 あかね

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第381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 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

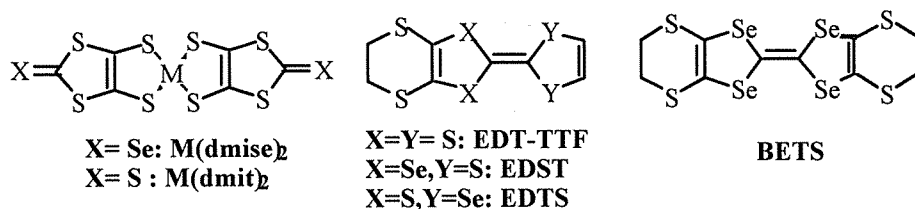
学 位 論 文 題 目 Development and Characterization of New
Molecular Conductors Based on the
Multi-Chalcogen π Molecules

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 田中 晃二
教 授 薬師 久彌
教 授 小林 速男
助 教 授 井上 克也
助 教 授 御崎 洋二（京都大学）

論文内容の要旨

[はじめに]

かつては複雑な系と考えられ、伝統的な物性研究からは比較的遠い存在であった分子性伝導体は、近年の急激な研究進展によって、良く定義されたフェルミ面を持つ“きれいな系”である事が証明され、物性研究にとって非常に重要な位置を占めるようになった。また、分子性伝導体は設計可能という特性を持ち、1980年代には、それ以前の一次元金属とは異なる二次元金属の設計条件が明確となり、更に新たな系の開発への基礎を提供している。本研究では、三次元的バンド構造を持つ分子性金属の開発を目指し、 $M(\text{dmise})_2$ 分子 ($\text{dmise}=1,3\text{-dithiole-2-selenoxo-4,5-dithiolate}$)に基づく伝導体の合成、構造、物性の研究を行った。また、遷移金属錯体分子による初めての常圧超伝導体 (EDT-TTF) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の類似超伝導体を $M(\text{dmise})_2$ 分子を用いて合成する事を目的とし、EDT-TTF 類似 π ドナー分子の合成を行った。超伝導体は得られなかったが、一連の EDT-TTF 類似ドナー分子の伝導体につき系統的研究を行い、その低温相について、代表的な有機伝導体である TMTSF 系等とは異なる特性を持つことを見出した。また最近、関心が高まってきた局在スピンと伝導電子が共存する BETS 伝導体系の検討も併せ行った。



[1] 有機伝導体は一般に金属不安定性を引き起こす傾向が強いが、これは電子構造の低次元性が原因である。これまで三次元金属バンドを持つ分子性伝導体としては C_{60} 伝導体が良く知られているが、系が不安定性であるために大きな発展がなされていない。ここでは従来の分子性伝導体より高次元的な電子構造をも持つ化合物の構築を目指し、 $M(\text{dmise})_2$ からなる伝導体を合成した。 $M(\text{dmise})_2$ は、金属的伝導体を多く形成することで知られている $M(\text{dmit})_2$ の分子末端のチオケトンにセレンケトンに置換した分子であり、末端セレン原子を介したカラム間相互作用が期待される。

(1.1) $[(\text{CH}_3)_3\text{HN}][\text{Ni}(\text{dmise})_2]_2$ と $[(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{N}][\text{Ni}(\text{dmise})_2]_2$ では、期待通りバンド計算より平面共役系分子の形成する伝導体としては初めて三次元的電子構造を持つことが示唆された (Fig. 1)。またこれらの塩の電気抵抗は室温付近で金属的な挙動を示した。

(1.2) $M(\text{dmise})_2$ 系としては初めて低温まで金属的伝導性を保つ塩、 $\text{Cs}[\text{Pd}(\text{dmise})_2]_2$ および (N,N-dimethylpiperidinium) $[\text{Ni}(\text{dmise})_2]_2$ を作成した。後者については、磁化率の温度変化を調べ、一見、金属性とは反する大きな常磁性が得られている。

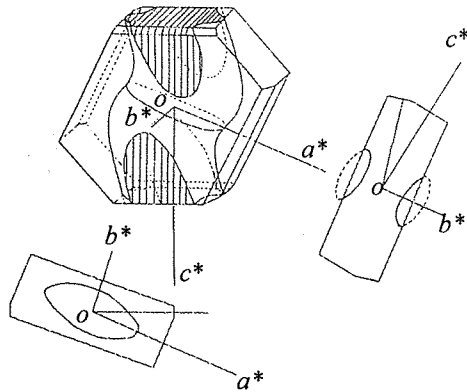


Fig. 1. $[(\text{CH}_3)_3\text{HN}][\text{Ni}(\text{dmise})_2]_2$ のフェルミ面計算結果

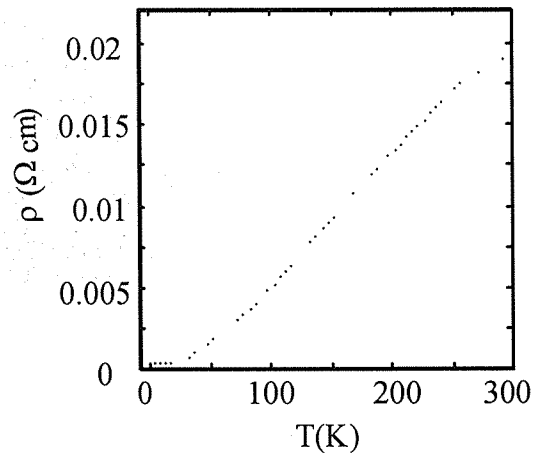


Fig. 2 (N,N-dimethylpiperidinium) $[\text{Ni}(\text{dmise})_2]_2$ の電気抵抗の温度依存性

[2] EDT-TTF が形成する電荷移動錯体は、ほとんどの場合、擬一次元的な電子構造をとる傾向がある。擬一次元的な分子性伝導体においては、 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ や $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 等の一連の“TM系”伝導体で、温度-圧力相図が詳細に調べられていることは有名である。本研究では、類似の電子構造を持つことが期待される $(\text{EDT-TTF})_2\text{GaCl}_4$ とそのセレン置換類縁体、 $(\text{EDST})_2\text{GaCl}_4$ と $(\text{EDTS})_2\text{GaCl}_4$ を作成した。TM系では SP (スピンパイエルス) 相、SDW (スピン密度波) 相、SC (超伝導) 相が隣接していることは良く知られている。本研究の結果、 $(\text{EDT-TTF})_2\text{X}$ 系では、TM系と異なり、SP 相に隣接する相は SDW 相ではなく非磁性絶縁相であることが示された。また、超伝導相は見出されていない。

[3] 近年、分子性伝導体に取り込まれた磁性金属イオンの役割について特に大きな関心が寄せられている。ここでは金属-絶縁体転移を起こす $\lambda-(\text{BETS})_2\text{FeCl}_4$ と超伝導を示す $\lambda-(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ とが良質の合金系結晶を与えることを見出し、 $\lambda-(\text{BETS})_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Cl}_4$ の結晶を作成し、 Fe^{3+} と Ga^{3+} の混晶比によって物性がどのように変化するかを主に磁化率に注目して検討した。 $x > 0.5$ の領域では金属-絶縁体転移を起こすが、これと同時に Fe 間に反強磁性的な秩序化が観測された (Fig. 3)。逆に $x < 0.5$ では超伝導状態が実現したが (Fig. 3)、特に興味深いことに、 $x = 0.4$ 付近の組成では、前例にない超伝導 - 反強磁性転移が見出され (Fig. 4)、その超伝導状態でのマイスナー体積は 100 % に近いことが明らかになった。

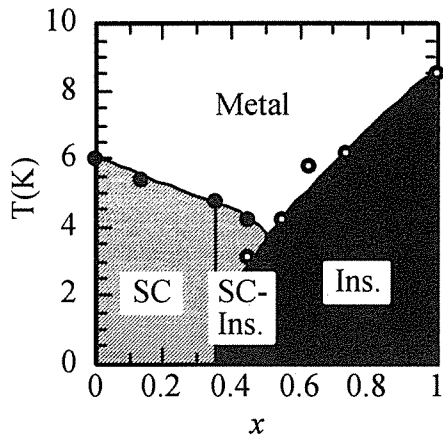


Fig. 3 Fe イオン濃度 (x) と転移温度の関係

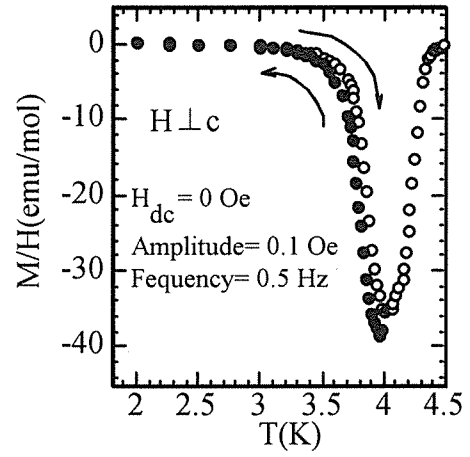


Fig. 4 λ -(BETS)₂(Fe_{0.47}Ga_{0.53})Cl₄ の磁化率の温度依存性

佐藤あかねさんの提出論文の題名は「Development and Characterization of New Molecular Conductors Based on Multi-Chalcogen π -Molecules (多カルコゲン π 分子に基づく新規分子性伝導体の開発とキャラクターゼーション)」である。本論文は6章よりなる。第1章は序章であり、従来の分子性伝導体の研究の歴史の概略、本論文で取り扱う分子性伝導体の特徴および、以下の2-5章の内容の概要を示した。第2章には、3-5章で記載された研究に付いて、そこで行われた、合成、物性測定、X線回折などの実験がまとめて記載されている。3章では、dmise (=1,3-dithiole-2-selenoxo-4,5-dithiolate) を配位子とする遷移金属錯体、Ni(dmise)₂ の形成する伝導体の開発について述べられている。Ni(dmise)₂ 伝導体は Ni(dmit)₂ 伝導体 dmit (=1,3-dithiole-2-thioxo-4,5-dithiolate) とは異なり、分子の末端にS原子の代わりにより大きな電子雲を持つSe原子が存在するので、小さなカチオンと組み合わせることにより、従来の分子性伝導体には例の無い3次元的な電子構造を持つ系が得られるとの予想のもとに[(CH₃)_nH_{4-n}][Ni(dmise)₂]₂ (n=1,2,3)を合成し、初めて金属性Ni(dmise)₂ 伝導体を得た。また、簡単なバンド計算により擬3次元電子構造をもつことを推定した。又、低温まで安定な金属状態を保つdmise 伝導体の開発を初めて行い、そのX線構造研究および特徴的磁化率の温度変化の吟味も行っている。4章では TMTTF や TMTSF 分子の形成する「TM系」と略称される一連の著名な擬一次元伝導体と類似した、電子構造を持つと思われる非対称ドナー分子、EDT-TTF, EDST, EDTS の GaCl₄ および FeCl₄ 塩について、その合成、構造、伝導性、磁性を記述している。EDT-TTF₂MCl₄ (M=Ga, Fe)は半導体であり、低温で非磁性状態に転移する。又、X線実験より転移温度以下で2倍周期構造に変化することが判明し、基底状態はスピン-パイエルス状態であることが明らかにされた。これに反して、EDST および EDTS 系は40 K 近傍まで金属的であり、それ以下では抵抗が緩やかに上昇する。又、磁化率は40K以下でほぼ等方的に減少し、低温でも有限の値を持つことがわかった。X線実験からはEDT-TTF₂MCl₄ (M=Ga, Fe)の場合のような構造相転移の兆候は認められなかったが、これはより強い二次元性のためにフェルミ面のネスティングが不完全で格子変調の振幅が小さいためと推定された。このように、「EDT系」はTM系とバンド構造的には類似しているが、異なる相図をもつ伝導体であり、EDT系では電子-格子相互作用がより重要になるという推定がなされた。5章では、磁性イオンを内包する分子性伝導体 λ -BETS₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ の結晶作成、伝導度、磁性が記述されている。この系は超伝導-絶縁体転移など従来、例を見ない現象を示し、最近注目を集めている。佐藤さんは λ -BETS₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ の T-x 相図を求め、各相の特徴を明らかにした。即ち、x<0.35 では超伝導相が基底状態であるが、超伝導状態では完全反磁性が実現している。0.35<x<0.5 では低温領域で、温度低下と共に、金属→超伝導→絶縁体へと状態をかえる。x>0.5 では低温では金属-絶縁体転移が見られる。また、絶縁相では π -d 反強磁性スピン構造が実現していることが推定された。6章はまとめである。

上記の様に佐藤さんの研究は種々の分子性伝導体を作成し、それらの構造研究、物性測定を通し多くの新しい事実を見出した。これらの成果の主要部分は3報の論文等に報告されており、審査委員全員一致して審査に合格したものと判定した。

佐藤あかねさんの博士論文に関する口述試験は1月25日の午後実施された。6章からなる博士論文の内、主に3章から5章に記述された具体的な研究成果について、約1時間に亘って発表がなされた。その後、審査委員により種々の角度からの質疑がなされた。その結果、論文内容、専門的学力とも十分であることが認められた。

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佐藤さん

を筆頭著者とする3報の原著論文として公表されており、水準に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、豊かな研究内容が簡潔にまとめられ、質問に対しても的確な対応がなされた。

よって、審査委員全員一致して合格と判定した。