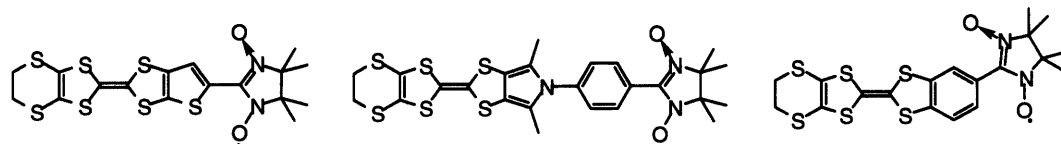


論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 石川 佳寛

近年、分子性物質の科学は目覚ましく発展し、優れた機能性を有する有機材料が誕生した。また、最近は特に分子性物質を用いた複合機能を有する系に関心が集まっている。その中において、申請者は導電性・磁性の共存に着目し、有機物質としては世界的に前例のない、伝導電子を介したスピン整列系の構築を目指している。申請者の属する研究室では、このような物性を有する有機分子集合体の構成分子として、すでに、高い導電経路形成能を有するテトラチアフルバレン (TTF) 骨格を組み込んだ、TTF 系スピン分極ドナーを開発している。ドナー部とラジカル部とが「交差共役系」で連結されたこれらのドナーラジカルは、一電子酸化により正の交換相互作用を有するカチオンジラジカルを与えるという、特異な電子構造を有する。申請者は、本論文の第一章において、従来の TTF 系スピン分極ドナーの問題点として化学的安定性と結晶性が不十分であることを指摘し、ラジカル部を担う π 電子系が TTF 骨格に縮環するような縮環 TTF 系ドナーを設計し、それを利用することの有効性を論述している。

第一章を受け、第二章でにおいて申請者は、チオフェン、ピロール、ベンゼン縮環型のスピン分極ドナー (ETTN, EPPN, ETBN) を設計し、その合成法を考案している。

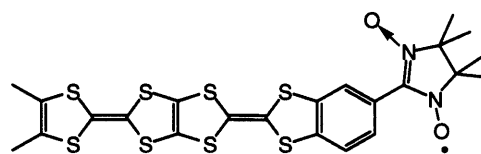


ETTN

EPPN

ETBN

注目すべきは、申請者が上記の三つの新しいドナーラジカル合成において、重要な中間生成物となるホルミル基を有する縮環型化合物を、新規な経路により、それぞれ効率よく得ているところである。また、各合成段階の最適条件を精査し、10 段階以上に渡る合成経路により標的化合物の合成に成功した点は高く評価されよう。また、さらに高い安定性を有し、金属的な導電性が期待される、テトラチアペンタレン (TTP) 骨格を含んだ



TTP-BN

π 系拡張型ベンゼン縮環ドナー TTP-BN の合成にも成功している。申請者により開発された第三世代目ともいえる縮環型ドナーラジカル ETTN, EPPN, ETBN は、期待通り、良好

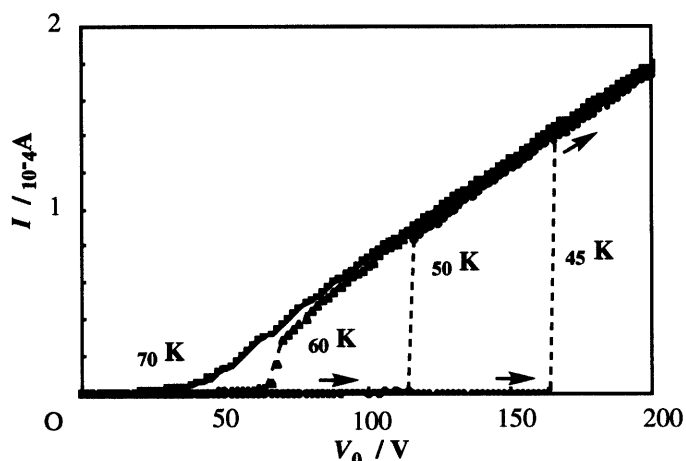
な化学的安定性と結晶性を有しており、それらの結晶構造も明らかとなった。

これらの縮環型ドナーラジカルの電子状態は、サイクリックボルタモグラム、ESR（電子スピン共鳴）などの機器分析法を用いて評価され、「スピン分極ドナー」としての電子的要請を満たすことが証明されている。

第三章において申請者は、スピン分極ドナーとしては初の結晶性のイオンラジカル塩であり、構造上の知見が得られていない[(ETBN)₂(ClO₄)(1,1,1-TCE)_{0.5}; TCE = トリクロロエタン]に注目している。結晶構造を明らかにすべく電解結晶化の条件を綿密に検討し、テトラヒドロフランを添加溶媒とすることにより、

良質なイオンラジカル塩の調製に成功した。この結晶は薄片状で、構造解析を行う上で困難なものであったが、イメージングプレート検出器の組み合わせを用いた4軸X線回折を用いて-150℃で測定を行い、まだ、完全な結晶構造解析には至っていないものの、導電性を議論する上で重要となるドナー配列様式を明らかにしている。この点は結晶構造と物性の相関を詳細に議論する上での大きな進展といえよう。

三章後半部において申請者は、このイオンラジカル塩の電気伝導度の測定を行い、電流値により抵抗率が変化するという非線形伝導を見出している。この発見が、以下に続く物性研究の新規性に富むアプローチを可能にした契機となっており、特筆に値する。ところで、最近、「非線形的導電性を示す有機導電性物質が、電流誘起電荷注入により、抵抗値のスイッチングを示す」ことが報告されている。申請者は、この報告に着目し、このラジカルイオン塩について、電流誘起による抵抗値のスイッチングの可能性について検討することを思い立ち、産総研の十倉・熊井らの作成した装置を参考に、電位をパルス状に印加しうる測定装置を立ち上げている。この高電圧印加装置により測定したETBNイオンラジカル塩のI-V特性は、高電圧印加に伴い、通電電流が増加することを発見した。（45 Kの測定では、試料に163 Vを印加すると、約二桁の増加がある。）この過程を様々な温度で測定し、測定結果を電流密度と電場の強さに換算したところ、結晶内に通電される電流密度が $J = 1.0 \times 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ となったとき、抵抗のスイッチングが起こることから、電流誘起型のスイッチングが起こっていることを証明している。そのメカニズムについては、今後、分光法などを用いた裏付けが必要となろうが、スピン分極ドナーを構成分子としたイオンラジカル塩で初めて、



ETBNイオンラジカル塩のI-V曲線

電流誘起による電気伝導体の抵抗値のスイッチングを見出したことの意義は大きい。

第四章において申請者は、導電性・磁性を併せ持つ **ETBN** のイオンラジカル塩の伝導電子と局在スピンの交換相互作用に関する知見を得るべく、高電圧印加の装置を用いた手法により、抵抗値のスイッチングに関する外磁場の効果について検討している。まず、既に熊井、十倉により電流誘起のスイッチングが報告されている分離積層型電荷移動錯体 **ET-TCNQ** で、ローレンツ力が原因となる正の磁気抵抗が観測されることを、作製した装置で確認した上で、厚みのある **ETBN** のイオンラジカル塩を用いて磁場印加の実験を行い、スイッチング後の低抵抗領域での導電挙動が、磁場の印加により負の磁気抵抗を示すという興味深い結果を得ている。この結果は、有機物に導電性・磁性を担わせた系で互いの相互作用を確認した初めてのものであり、非常に新規性が高い。しかしながら、この測定は試料を劣化させるため、試料による依存性が大きく、確定的な結論を得るには、より詳細な実験結果を待たねばならないだろうと考察している。また、論文中で指摘されているような問題点はあるものの、局在スピンの伝導電子間の磁氣的相互作用を明確にする上で重要な系を提供したといえる。

以上、本研究において、申請者は、まず、スピン分極ドナーという新しい電子構造を持つドナーラジカルを、導電性・磁性共存系の実現に適するように改良を加え、縮環 **TTF** 型ドナーラジカル (**ETBN** 等) を設計・合成した。ついで、縮環型ドナーラジカル (**ETBN**) を用い、イオンラジカル塩を調製し、X線構造解析により、結晶内でのドナーラジカルの積層様式を明らかにした。また、結晶の電気伝導度測定の際に、抵抗の電流依存性を見出したことを契機として、高電圧による電荷注入法をこの試料に応用し、低抵抗状態を実現することに成功した。さらに、磁場印加の実験を通じ、負の磁気抵抗の可能性についても踏み込んだ考察を加え、スピン分極ドナーを用いた有機磁性金属構築の可能性を示した。以上の成果は、申請者の優れた合成能力と、粘り強い努力、慎重な推論に基づき検証実験の積み重ねによりもたらされたものであり、スピン分極ドナーを用いた導電性・磁性の共存系の構築に関し、これまでの研究を大きく進展をさせたと判断できる。

以上のことから、審査委員会は、本論文を博士（学術）の学位授与の対象として十分なものであると判定した。