

論文審査の結果の要旨

氏名 藤原 雅大

一般に分子を構成成分とする電気伝導体「分子性伝導体」は、電気伝導を担うラジカルイオンと電気伝導には直接関与しない閉殻イオン（対イオン）を含む。本論文は、テルル原子を含む閉殻対イオンの分子構造を工夫することにより、“結晶設計”を行い、それにより物性を制御することを目的として行なった研究成果に関して述べたものである。本論文は5章よりなる。

第1章は、序論であり、分子性伝導体の歴史、分子性伝導体における種々の金属-絶縁体転移機構、TTF 誘導体を含む分子性伝導体、 $M(\text{dmit})_2$ を含む分子性伝導体に関するレビューのあとで、本論文の主題である“結晶設計”の例および、さらに含テルル対イオンを用いて“結晶設計”を行ったときに期待される“secondary bonding”の効果に関して述べている。

第2章はトリアルキルテルロニウムカチオンを対イオンに用いた新規な伝導性 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩について述べている。得られた $\text{Me}_3\text{Te}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 、 $\text{Et}_2\text{Te}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩の結晶構造解析を行っており、構造解析の結果に基づいて、バンド計算を行っている。また物性測定として、磁化率、電気抵抗測定を行っている。構造解析によれば、これらの塩は、いずれも2種類の異なる伝導層を持っており、Teと伝導層を形成する $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子の末端 C=S との相互作用によると推定される。またいずれも低温で電気抵抗率の増加を示すが、磁化率は有限であり、また低温でも有限の電気伝導性を有する。このことから、これらの塩では、最低温度でも部分的に Fermi 面が存在し、金属的挙動が観測されると推定される。

第3章はトリアルキルテルロニウムカチオンを対イオンに持つ新規な $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 塩に関して述べている。 $\text{Me}_3\text{Te}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 、 $\text{Me}_3\text{Te}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ 、 $\alpha\text{-morTe}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 、 $\theta\text{-morTe}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 、 $\beta\text{-morTe}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ の5種類の単結晶を得ており、それらに関して、構造解析、バンド計算、電気抵抗測定を行っている。 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩と同様に、Teと伝導層を形成する $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 分子の末端 C=S との相互作用により、同一結晶内に性格の異なった Fermi 面が現れやすく、また各バンドのフィリングが half-filled からずれたときに、高い伝導性が出現すると結論している。

第4章では含テルル平面型ハライドアニオンを用いた TTF 誘導体カチオンラ

ジカル塩について述べている。 $(\text{ET})_4\text{TeI}_4$ 、 $(\text{ET})_5\text{Te}_2\text{I}_6$ 、 $(\text{BETS})_5\text{Te}_2\text{I}_6$ 、 $(\text{EDT-TTF})_4\text{TeI}_4$ 、 $(\text{TMTTF})_2\text{TeI}_4$ 、 $(\text{HMTSF})_2\text{Te}_2\text{I}_6$ の6つの塩を得ており、それぞれに関して、構造解析、バンド計算、電気抵抗測定を行っている。中でもETおよびBETSの Te_2I_6 塩は同型で、 Te_2I_6 イオンがI...I接触によりチェッカ状に並んだネットワーク構造に対応して、"herring bone"型構造が実現されていると、述べている。バンド計算に基づき、これらの塩は半金属的バンドをもっていると推定している。

以上のように本論文は含テルルイオンを対イオンとして含む分子性導体を開拓し、分子性伝導体における結晶設計において新機軸を切り開いたという点で、大きな貢献をしたものとして高く評価できる。

なお、本論文は加藤礼三、田村雅史、田嶋尚也、今久保達郎、山浦淳一、樫村吉晃らとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって、実験、解析、考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。