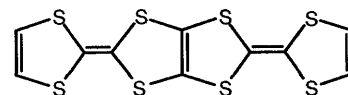


論文内容の要旨

論文題目 希土類金属錯体をアニオンとする有機伝導体および類似体の系統的研究

氏名 崔 亨波

最近 3d 遷移金属磁性アニオンを有する有機伝導性錯体の研究により、反強磁性有機超伝導体や磁場誘起超伝導体など、前例のない伝導体が数多く発見され、磁性有機伝導体の開発研究が注目を集めている。3d 錯体と比べ、4f 錯体では 4f 軌道が外部から強く遮蔽され、また、強いスピン軌道カップリングや大きな磁気モーメントを持ち得るとい著しい特徴がある。しかし、ランタノイドイオンの配位数が大きいこと、有機溶媒に溶けるアニオンの種類が限られていること、空气中で安定な分子性伝導体の作成が難しいこと等が原因となり、 $\pi-f$ 系分子性伝導体の報告例は希少である。特に、全てのランタノイド錯体アニオン $[(Ln)]$ を対象とし、(Ln)と同一のドナー分子(D)から構成された一連の分子性伝導体 $[(Ln)_mD]$ を作成し、その結晶構造・物性を系統的に調べた研究はいまだに報告されていない。通常、分子性伝導体では、有機ドナー分子が伝導層を形成し、無機アニオンが有機ドナーの形成する伝導バンドから電子を奪いバンド内にホールキャリアを生成して伝導体となっているので、新しいドナー配列を持つ分子性伝導体の作成を試みることは、新規な分子性伝導体を探索する上で重要である。筆者は博士課程において、低温まで安定な金属状態を与えやすいことで知られる有機ドナー、BDT-TTP[2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene]を用いてランタニドニترات錯体アニオン $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$, $[Ln(NO_3)_5]^{2-}$ (Ln=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), $LnCl_x(H_2O)_y$ (Ln= Ce, Eu, Ho)、および I との錯体の結晶を合成し、それらの構造と物性を系統的に調べた。卒業論文は以下のように構成されている。



BDT-TTP

第一章は序論であり、良伝導半導体の発見から分子性金属、有機超伝導体、さらには磁

性伝導体の開発に至るまでの分子性伝導体の歴史の概略を述べた。

第二章では、ランタニドニترات錯体アニオンと BDT-TTP から構成された一連の分子性伝導体を作成し、それらの結晶構造・物性を系統的に調べた。全ての結晶は 2 K まで金属性を保ち、室温伝導度は $10\sim 200 \text{ Scm}^{-1}$ であった。図 1 に示すように、 $(\text{BDT-TTP})_6[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_x$ ($x\approx 3$) 塩では単位格子中に 10 個の BDT-TTP 分子と 2 個の $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ の分子が存在し、ドナー分子は 6 倍周期の構造を形成している。中心金属 Ce に NO_3^- イオンが 6 個 12 配位し、 NO_3^- イオンは互いに垂直している。一方、 $(\text{BDT-TTP})_5[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ (Ln は Nd 以後の 11 種類の塩) は単位格子中に 5 個の結晶学的に独立な BDT-TTP 分子と 1 個の $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ が存在し、BDT-TTP 分子は 10 倍周期の構造を形成している。アニオンは中心金属に NO_3^- イオンが 5 個 10 配位し、3 個の NO_3^- イオンがほぼ 3 回対称をもって一平面上に位置し、残りの二つの NO_3^- イオンはその平面に垂直で互いに直交するような配置をしている(図 2)。

$[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ の結合距離の比較から Ln の原子番号が大きくなるにつれて Ln-O の結合距離が小さくなるランタノイド収縮がみられた。全ての錯体に関してバンド計算を行なった結果、二次元的なフェルミ面が得られた。このことは低温まで安定な金属相の存在と一致している。2 K - 300 K の磁化率(SQUID を用いて 5 KOe で測定)は全ての試料(以後は Ln 塩と呼ぶ)で BDT-TTP に基づく

Pauli 常磁性と $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ に基づく常磁性が観測された(Lu は磁性がないので除く)。Sm, Eu 塩以外の錯体の磁化率 χ は全ての測定温度範囲で Curie-Weiss 則に従う(図 3)。Eu 塩の室温での磁化率は $4 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ で通常の有機伝導体の金属性 π 電子の Pauli 常磁性 ($2\sim 5 \times 10^{-4}$

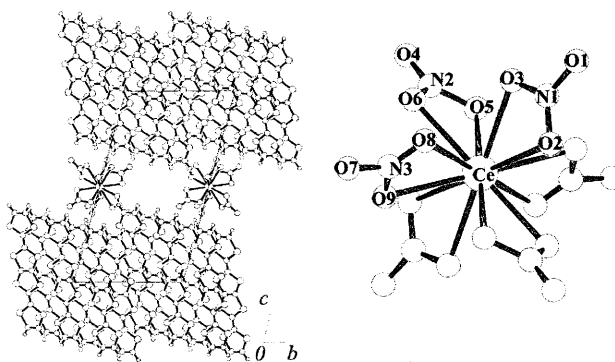


図1. $(\text{BDT-TTP})_6[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_x$ ($x\approx 3$) と $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ の構造

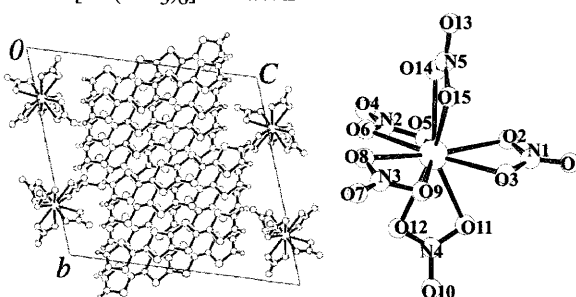


図2. $(\text{BDT-TTP})_5[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ と $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ の構造

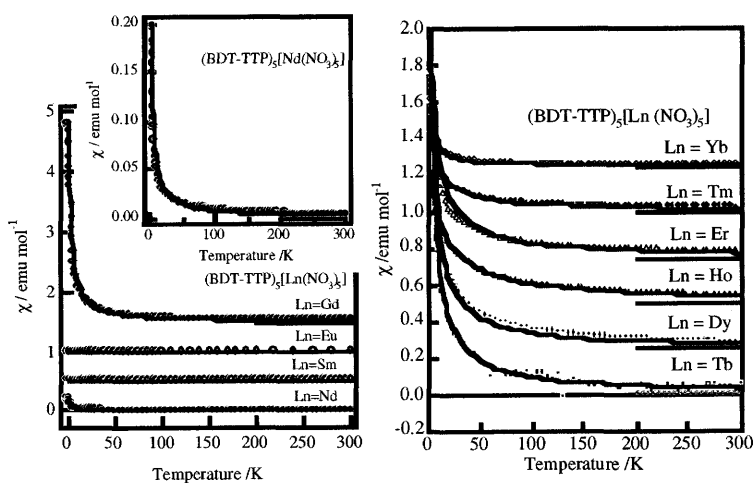


図3. $(\text{BDT-TTP})_5[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ の磁化率の温度依存性

emu mol⁻¹)の値より遙かに大きく、図3のスケールでは判りにくい、50 K 付近までゆっくり上昇し、若干平らになってから鋭く立ち上がる。Sm³⁺, Eu³⁺イオンにおいては最低項のエネルギー準位 $J=0$ 状態と $J=1$ 第一励起状態準位のエネルギー差が小さく、磁場の影響で励起されてこの励起状態も最低項にまざってくるのでこの効果を考慮に入れなければならない。温度に余り依存しない大きな常磁性磁化率はこの van Vleck 常磁性のためである。その結果、Sm と Eu 塩は金属性と大きな van Vleck 常磁性が共存する非常に特徴ある分子性伝導体となっていることが判明した。

Ho, Tm と Er の塩においては4f 電子が内殻に強く局在しているにもかかわらず比較的大きなワイス定数($\theta = -15.1$ K (Ho), -8.4 K (Tm), -3.8 K (Er))が観測された。東大物性研の ³He-⁴He 希釈冷凍機を用いて、Ho 塩と Er 塩の極低温領域 50 mK までの磁化率測定を行なった。図4 (a)と(b)に Ho 塩と Er 塩の磁化率の逆数 $1/\chi$ の T に対するプロットを示す。Ho 塩は大きな反強磁性相互作用の

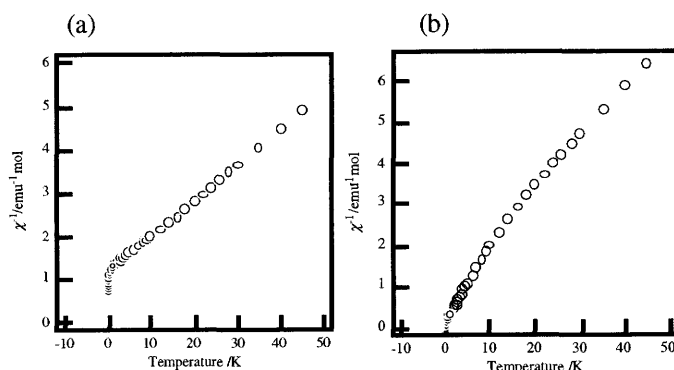


図4. (BDT-TTP)₅[Ln(NO₃)₅]の低温領域の磁化率の逆数(1/χ)の温度依存性(a)Ln=Ho (b)Ln=Er

存在を示すものの 50 mK まで磁気転移の兆候は見られなかった。大きな磁気モーメントを持つ Ho 塩で大きな反強磁性相互作用がみられたので、磁気双極子相互作用の寄与が考えられそうであるが、同型結晶で、同程度の磁気モーメントを持つ Dy, Tb 塩では小さな相互作用が示唆されており、逆に磁気モーメントが相対的に小さい Tm で大きな相互作用が得られている。従って、双極子相互作用は主要な磁性アニオン間の磁気相互作用の源ではないと考えられる。一方、アニオン間に直接の接触はないので(結晶中 Ln⋯Ln 最近接距離は約 10Å、O⋯O 最近接距離は 6.38Å)、Ho 塩の伝導体では「内殻に閉じこめられた f 電子系」と言う従来の考えとは異なり、磁性イオンが有機ドナー分子を介して相互作用し、 π - f 相互作用がかなり重要な役割を果たしている可能性を示唆している。

第三章では、有機溶媒に対する溶解性が良く、分子性結晶の作成が比較的容易であると期待される安定なランタノイド錯体アニオンとして、ランタニドニتراتアニオンより小さいランタニドクロリドアニオンと BDT-TTP の新規な分子性伝導体を作成し、それらの構造解析、物性測定の結果を検討した。(BDT-TTP)₃[LnCl₄(H₂O)₄]Cl (Ln = Ce, Eu, Ho)塩においては 2 種類の互いに直交した配向を持つ BDT-TTP 3 量体が 2 次元平面を形成し、有機超伝導体によく見られる 2 量体からなる κ 型分子配列に類似した分子配列様式 (κ (3×3) 配列)をとっている。Cl⁻アニオンは ab 面内でドナーが形成する 3

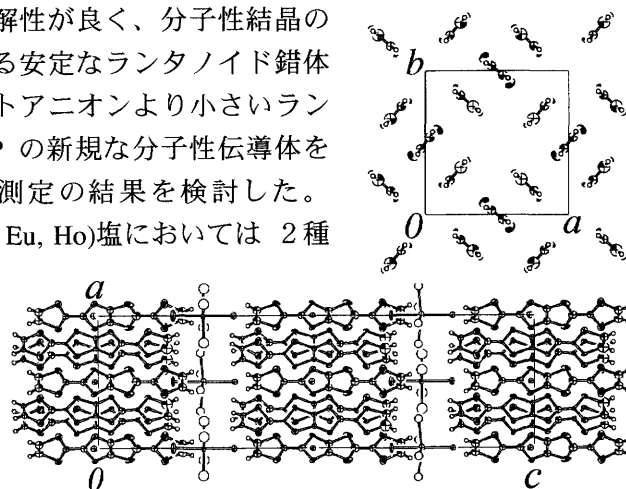


図5. (BDT-TTP)₃[LnCl₄(H₂O)₄]Cl の結晶構造

量体の間に存在し、結晶学的に独立な金属に配位してる二つの Cl は c 軸に沿って中心金属の上下に配位し、残り二つの Cl と水分子とは disorder し c 軸に垂直方向から配置している(図 5)。Eu と Ho 塩の電気伝導度の測定では、120K 付近で絶縁化がみられた。Ce と Ho 塩の磁化率は Curie-Weiss 則に従い、Ho 塩では比較的小さなワイス温度(-3.14K)がえられた。

第四章では、新規ランタノイド錯体アニオン塩の作製の試みの過程で得られた BDT-TTP のヨウ素錯体に注目した。ランタノイドアニオンに配位子としてヨウ素を含むアニオンを合成し、BDT-TTP 有機ドナーと電解酸化を行なった結果、予想と反してランタノイドアニオンを含まない単なる異なる構造を持つ二種類のヨウ素と BDT-TTP の錯体を作成された。(BDT-TTP)₃I は結晶学的に独立な 6 個のドナー分子をもつ新しい三次元的ドナー配列をもつ。ドナー分子はほぼ平面であり、そのうち三つのドナー(A,B,C)は b 軸方向 5 倍周期カラムを形成し、カラムの間は分子平面をほぼ垂直にして、分子長軸をカラムとほぼ平行に配向したドナー(F)が存在する。残りの二つのドナー(D,E)は[-1,0,1]方向に side-by-side に並び、これらのドナー(D,E)間にはヨウ素イオンが挟まっている(図 6)。

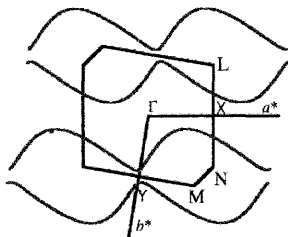


図8. (BDT-TTP)₂I のフェルミ面

ドナー分子が酸化されると C=C 距離が長くなり、C-S 距離が短くなるため、結合距離を比較してみたところ、カラム内には酸化されていない中性分子が存在する事が判明した。このためこの錯体は数多くの S...S 接触が存在するにも関わらず小さい活性化エネルギー ($E_a=0.014$ eV)をもつ半導体とであった。(BDT-TTP)₂I は β 型のドナー配列を形成しており(図 7)、2 Kまで金属性を示す。強束縛近似によるバンド計算の結果、 a^* 方向に若干開いた擬二次元的なフェルミ面が得られた(図 8)。

第五章は結語として博士過程の研究をまとめた。

以上、本研究では、一連の希土類硝酸アニオンを含む 12 種類の BDT-TTP 伝導体を系統的に作成し、構造と物性を調べた。 π 伝導電子と反強磁性相互作用を有する 4f 電子系が存在している分子性伝導体や金属性と van Vleck 常磁性が共存する初めての分子性伝導体、またドナー配列 [κ (3×3)型]を持つクロリドアニオン伝導体、及び BDT-TTP ヨウ素伝導体などが得られた。これらの知見は π -f 系や新規分子性伝導体の今後の研究に対して有益な情報を与えるものである。

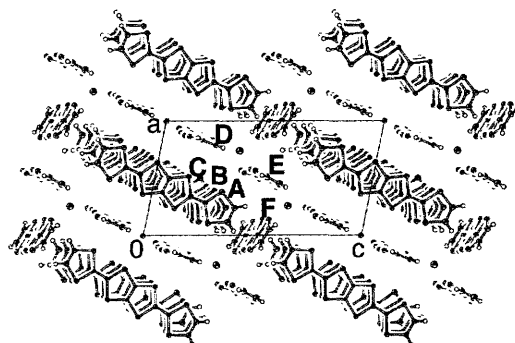


図6. (BDT-TTP)₃I の結晶構造

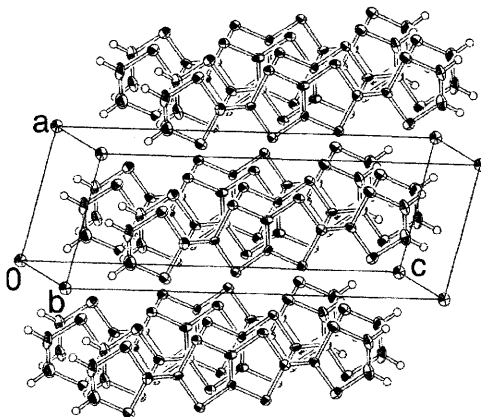


図7. (BDT-TTP)₂I の結晶構造