

論文審査の結果の要旨

氏名 崔 亨波

本論文は五章（序章、本論三章、及び結語）からなり、序章においては、研究の背景および本論文の構成、研究目的、有機半導体の提唱から分子性金属、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ている。

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その結果について考察している。 $(\text{BDT-TTP})_6[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_x$ ($x \approx 3$) 塩ではドナー分子は 6 倍周期の構造を形成し、中心金属 Ce に NO_3^- イオンが 6 個 12 配位していること、一方 $(\text{BDT-TTP})_5[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Ln}$ の 11 種類の塩) では BDT-TTP 分子は 10 倍周期の構造を形成し、アニオンは中心金属に NO_3^- イオンが 5 個 10 配位していることを見い出した。 $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ 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見られることを指摘している。伝導度は全ての結晶で 2K まで金属性を保っており、バンド計算からこの結果が妥当であることを考察している。2 K - 300 K の磁化率測定 (SQUID を用いて 5 KOe で測定) で全ての試料 (以後は Ln 塩と呼ぶ) で BDT-TTP に基づく Pauli 常磁性と $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ に基づく常磁性を観測している。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 則に従うこと、Sm と Eu 塩は金属性と大きな van Vleck 常磁性が共存する特徴ある分子性伝導体となっていることを指摘している。

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)) を示すことを観測したが、Ho 塩と Er 塩の極低温領域 50 mK までの磁化率測定では、50 mK まで磁気転移の兆候は見られないことを見い出している。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について考察し、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を持つこと、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ことから、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結論している。一方、Ln 塩でアニオン間に直接の接触はないので (結晶中 Ln \cdots Ln 最近接距離は約 10 Å, O \cdots O 最近接距離は 6.38 Å)、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、物性測定の結果を考察している。(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 ($\kappa(3 \times 3)$ 配列)をとっていることを見い出している。Eu と Ho 塩の電気伝導度の測定から、120K 付近で絶縁化すること、Ce と Ho 塩の磁化率は Curie-Weiss 則に従うことを見い出している。

第四章では、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 の珍しいヨウ素錯体を作成している。(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。これらのドナー間にヨウ素イオンが挟まっている。カラム内には酸化されていない中性分子が存在し、この錯体は小さい活性化エネルギー($E_a=0.014$ eV)をもつ半導体であること、(BDT-TTP)₂I は β 型のドナー配列を形成しており 2 K まで金属性を示すことを見い出している。

第五章は結語として博士過程の研究をまとめ、これらの有機伝導体の更なる研究展開について言及している。

以上、本論文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 [$\kappa(3 \times 3)$ 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。これまで $\pi-f$ 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。本研究により得られた知見は $\pi-f$ 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。なお、本論文第 2-4 章は小林昭子、大塚岳夫、藤原絵美子、御崎洋二、小林速男との共同研究であり、一部は既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

従って、博士 (理学) の学位を授与できると認める。