

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小松 英司

序

近年、次世代エレクトロニクスとして、電子の持つ電荷のみならずスピンの情報を取りこんだスピンエレクトロニクスに関心が集まっている。申請者の所属する研究室では 2007 年に、ベンゾテトラチアフルバレンのジセレナ誘導体に、安定 π ラジカルであるニトロニルニトロキシドを交差共役的に導入したドナーラジカル (ESBN) を合成し、そのイオンラジカル塩結晶の電気抵抗が磁場を印加することにより、大きく減少することを見出した。これは、有機分子がスピンを担った世界初の磁性-導電性共存系として注目を浴びた。しかしながら、その結晶は半導体で、電荷秩序状態にあるため伝導度は必ずしも高くなく、高電場印加による非線形伝導を用いて磁気抵抗が計測されており、有機 磁性-導電性共存系の概念を確立する上で、より高い導電性を示す試料の出現が望まれていた。

論文の概要

学位申請者小松英司君の博士論文は、このような研究動向を受け、有機ドナーラジカルの分子構造を見直し、イオンラジカル塩の伝導度を高めることで、磁性-導電性共存系としての特性を一層明確にすることを目標として著されたものである。論文の第 1 章は、上記の現状認識と研究の目標について語られている。その中で、磁性-導電性共存系を実現する上で、ドナーラジカルの一電子酸化で生じた非局在 π スピンとラジカル部の局在スピンのスピン整列が起こる“スピン分極ドナー”の電子構造が重要であることを強調している。

第 2 章では、より高い導電性を示すためのドナーラジカルとして、テトラチアフルバレン骨格の四つの硫黄原子を全てセレン原子で置換したテトラセレナ誘導体を提案し、逆合成法による合成経路の検討の後、精密な合成を行い目的化合物 (TSBN) を得ている。次いで、電解結晶化法で過塩素酸イオンを対イオンとした 2:1 塩の調製に成功した。その結晶の伝導度測定を行い、伝導度が ESBN イオンラジカル塩と比較して 4 桁ほど向上したことを報告している。また、ほぼオーミックな伝導領域にある 5 K において、5 T の磁場印加により、53% に及ぶ負性磁気抵抗を観測したことから、有機ドナーの積層部を流れる伝導電子と有機ラジカルの不対電子の間に交換相互作用が存在することを明確に実証したことを述べている。

さらにこの塩に 10 kbar の静水圧を印加したところ、室温から 70 K までの温度域で金属的導電性が観測され、70 K では緩やかに半導体に転移するものの、1.7 K において 12 T の磁場印加下で、抵抗が 1200 分の 1 に減少することを見出した。有機ドナーラジカルのイオンラジカル塩で金属的導電性を示した最初の例であり、スピン分極ドナーの電子構造から

考察するに、二重交換相互作用に基づく強い相互作用が起こっており、3桁に及ぶ負性磁気抵抗を示したことは、有機磁性-導電性共存系の重要性を示すものと結論している。

第3章で小松君は、2章とは異なる分子設計、すなわちテトラチアフルバレンの硫黄をセレンに置換するのではなく、ドナー骨格のカルコゲン元素は硫黄原子のままで周縁部に2個の臭素原子を導入したドナーラジカル (BTBN) を合成している。これは、本来イオンラジカル塩を作製した際に、ドナーが積層したカラム間の相互作用を増大するための分子設計であったのだが、合成したドナーラジカルの中性結晶が黒色を呈したため、吸収スペクトルを測定したところ低エネルギー領域 (バンド端は 0.16 eV と見積もられる) に、バンド間遷移に帰属される吸収が観測された。またこの結晶は活性化エネルギーが 280 meV の半導体であり、4端子法で測定した室温電気伝導度は、 $9 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ と中性結晶としては異常に高い伝導度を示した。これは、ドナーラジカル分子の HOMO が形成する価電子帯と、ラジカル部に係数が局在化した SOMO が形成する半占有軌道のエネルギーギャップが小さいことに起因し、セルフドープされた状態にあるためと考察している。この結晶は、低温においては絶縁化するが、楕形電極で高電場 ($4 \times 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$) を印加すると、非線形的にコンダクタンスが高まり、2 K において 5 T 印加の下で 76 % にも及ぶ負性磁気抵抗を示すことが分かった。その導電機構は、近年、応用が注目されている有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子と同じく空間電荷制限伝導 (SCLC) によるものと解釈される。

まとめとして、スピン分極ドナーという特徴ある電子構造を持つ新規なドナーラジカルを合成したことで、有機物がスピンを担う物質として世界で初めて金属的導電性をもち巨大な負性磁気抵抗効果を示す物質を実現したこと、また単成分からなる中性結晶でありながら、電極からのホール注入で導電性を獲得し、かつ磁場の印加でその導電性を制御できる物質を創出したことは、分子スピントロニクス研究の基盤となる成果だと結んでいる。

審査結果

審査委員会では、以下のような質疑応答があった。申請者小松君の博士論文は、第2章では堅実な分子設計に基づく物性の飛躍的向上を達成し、第3章は意外性のある展開で中性結晶でありながら、その導電性が電場・磁場で制御できることを発見している点に申請者の研究者としての資質が感じられる、との評価があった。また、物性に関する優れた成果が提示されていることもあり、物性の発現機構、その解釈に関して、高度な質疑応答が行われた。論文の記述について、1) すでに報告されている ESNB と今回作製した TSNB のイオンラジカル塩のより詳細な比較、2) 空間電荷制限伝導 (SCLC) 機構が本物性にどのように関与しているかのより踏み込んだ議論、3) 負性磁気抵抗の磁場依存曲線とスピン分極の相関についての定式化、へのコメント・要望があった。上記の点はすでに論文の改訂が行われている。また、今回見出された物性は、単に磁性-導電性共存系としてではなく、荷電スピンソリトンの輸送現象と捉えるべきではないかとの前向きなコメントがあった。

将来、スピン偏重電流の測定などの実験結果を基に議論されるべきであろう。

これらの成果は、小松氏の堅実な合成能力、電解結晶化の条件探索に見られる粘り強さ、分子の性質を注意深く観察し、意外性のある成果に結びつける洞察力によるものであり、“ものづくり”を中心に据えた物性・機能開発の研究者としての優れた資質の証左であるというのが、審査委員全員の一致した見解であった。申請者は序論で自ら述べているように、新しい物性を示す分子を合成したいとの思いから、この分野を専門として選択したため、大学院入学当初は、物性科学のバックグラウンドは必ずしも十分ではなかったが、研究を進めていく中で、物性についても理解を深め、優れた論文を著したことは賞賛に値する。

結び

なお、成果の公表状況としては、博士論文の第 2 章の前半に関する内容は、錯体・物性関連の専門誌 **Polyhedron** に掲載されている。後半のイオンラジカル塩の導電性・磁性の加圧効果は、昨年 12 月に発見された内容であり、現在論文作成中である。第 3 章の内容はすでにアメリカ化学会誌に投稿し、レフェリーにより高い評価を得ている。結晶構造の詳細に触れるようにとのコメントがあったため、結晶の質および測定法を改良することで得られた精度の高い構造解析結果を追加した改訂稿を作成し、投稿済みである。それぞれ共著者との共同研究であるが、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって、本論文は博士（学術）の学位申請論文として合格と認められる。