

新規導電体 $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ の構造と物性(北大院理¹, 東大物性研²)○田中 康博¹, 石川 学¹, 内藤 俊雄¹, 稲辺 保¹, 松田 真生², 田島 裕之²

<序>

コバルトフタロシアニンに CN 基を配位させた $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})]^-$ を電解酸化することで一次元導体 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ (TPP=tetraphenylphosphonium) が得られることが知られている。この塩は均一な面間距離の π - π 積層鎖を持ち (Fig.1)、Pc 環は 0.5e 部分酸化されているため 3/4-filled の金属的なバンド構造を持つが、伝導度は室温以下で熱活性型の挙動を示す。これは電子相関によって電荷の不均化が起きたためであることが、 ^{59}Co -NQR の測定により示唆されている¹⁾。今回類似構造を持つ新規 Pc 導電体 $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ の結晶が得られたので、この構造と物性を調べ TPP 塩との比較を行った。

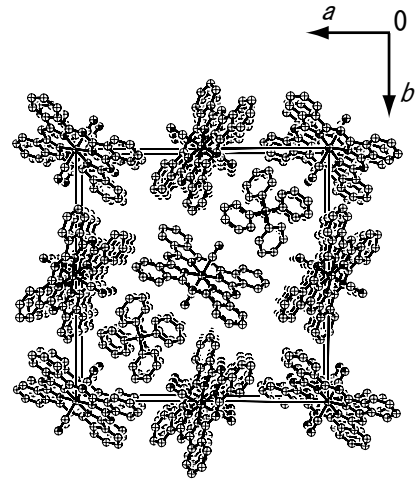


Fig.1

<実験>

$\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ をエタノール溶媒中で電気化学的に酸化することで、 $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ の単結晶を得た。結晶構造を X 線結晶構造解析により求め、また電氣的性質として電気伝導度と熱電能の測定を行った。

<結果>

$\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ の結晶構造を Fig.2 に示す。Pc unit が c 軸方向に一次元積層鎖 (Fig.3) を形成し、正方晶系に配列している。また Pc unit の対成分としてカリウムイオンにエタノールが 4 分子配位した unit (Fig.4) が導入されている。エタノール分子のプロトンは Pc unit の CN 基と水素結合を形成している (Fig.2 点線)。Pc unit とカチオン unit の組成比が 2:1 であるため、Pc 環は形式的に 0.5e 部分酸化された状態である。また拡張ヒュッケル法より Pc unit の HOMO の重なり積分を計算したところ 0.0079 であった。

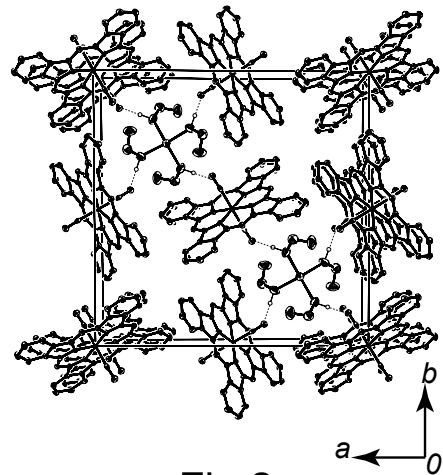


Fig.2

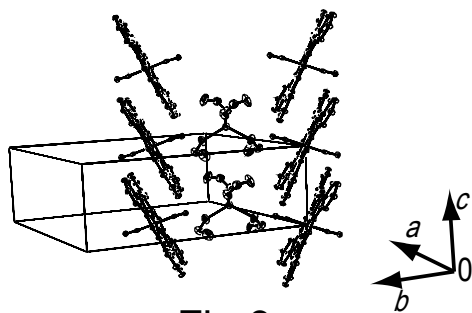


Fig.3

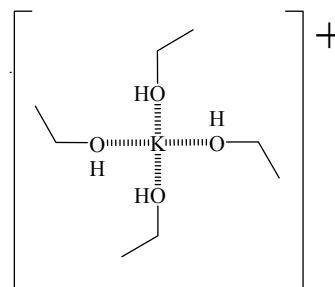


Fig.4

$\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ の Pc 環積層方向の比抵抗の温度変化を Fig.5 に示す。比抵抗は 300 K での値が $6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ で、70 K 以上で金属的な挙動を示しそれ以下の温度では半導体的な挙動を示す。半導体部分の活性化エネルギーは $1.8 \times 10^{-3} \text{eV}$ である。また Pc 環積層方向の熱電能の温度変化を Fig.6 に示す。熱電能は正で、温度変化に対し傾きが正の直線的な挙動を示す。これはキャリアがホールの金属であることを意味する。熱電能の温度変化に対する傾きから求めた Pc unit の HOMO のバンド幅は 0.43 eV であった。

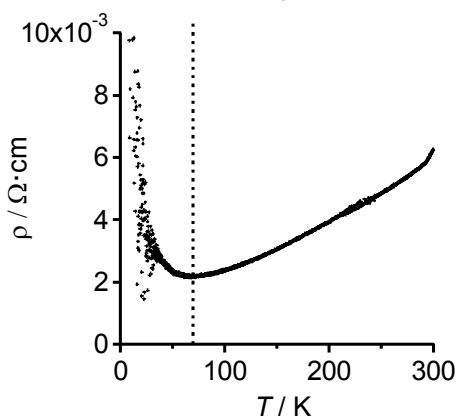


Fig.5

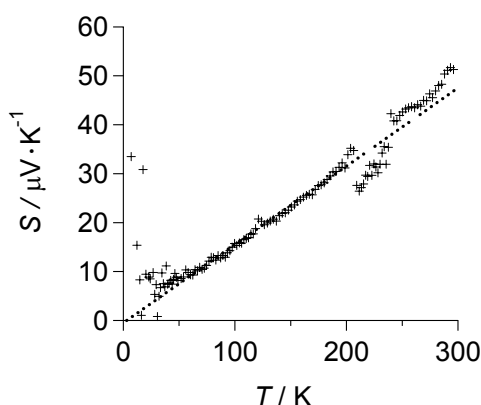


Fig.6

<考察>

$\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ の組成からは金属であることが予想されるが、比抵抗と熱電能の測定はそれを支持する結果となった。一方、 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の比抵抗の温度変化は 300 K 以下で半導体的な挙動を示し、熱電能の温度変化は 100 K 以上でキャリアがホールの金属的な挙動を示した。重なり積分の値は両者で差が小さい (TPP 塩では 0.0085) ことから、何故 $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ の比抵抗のみが金属的な挙動を示したかを解明することが現在の目標の一つである。

現在 $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ の磁気物性や反射率の測定により、 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ との系統的な物性の比較を行っている。詳細は当日報告する予定である。

1) N. Hanasaki, K. Masuda, K. Kodama, M. Matsuda, H. Tajima, J. Yamazaki, M. Takigawa, Y. Yamaura, E. Ohmichi, T. Osada, T. Naito and T. Inabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 104713 (2006).