

(北大院理¹, 東大物性研², 北大電子研³, 岡山大理⁴)○石川 学¹, 内藤 俊雄¹, 稲辺 保¹, 松田 真生², 田島 裕之², 芥川 智之³,
中村 貴義³, 花咲 徳亮⁴, 田邊 誠⁴, 野上 由夫⁴

コマ形の分子構造を有する軸配位金属フタロシアニンアニオン $[M^{III}(Pc)L_2]^-$; Pc unit は、軸配位子の立体効果により分子半分ずれた積層様式を取る。この Pc unit を、 CH_3CN 中で TPP、PXX といった対成分 (fig. 1) と電解結晶化することにより、1-D Chain 構造や two-leg ladder 構造、2-D Sheet 構造といった、多用な π - π 積層の次元性を持った部分酸化結晶を得ることが可能である。

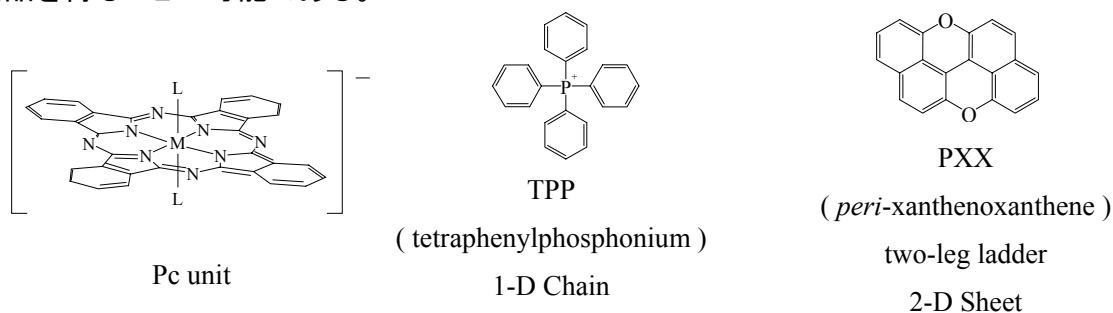
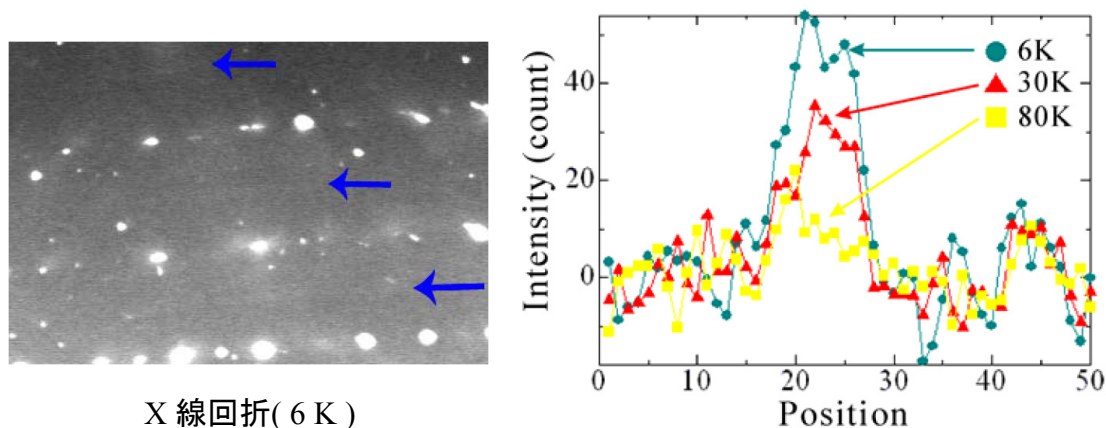


Fig. 1 : Pc unit と対成分の分子構造

一次元伝導体 $TPP[Co(Pc)(CN)_2]_2$ では、 ^{59}Co NQR 測定の結果から、5 K において電荷の不均化が観測されており、 $TPP[Fe(Pc)(CN)_2]_2$ においては、放射光を用いた X 線回折実験の結果、30 K 以下において、1-D Chain 方向に Diffuse streak が観測され、このような系では低温においては電荷不均化が発達していることが示唆されている (fig. 2)。また、Fe 系では、Pc unit の Fe^{III} 上に存在する $S = 1/2$ の局在磁気モーメントが、40 K 以下の温度領域で反強磁性的な相互作用を持つ。そのような温度領域で強磁場を印加することで、負の磁気抵抗現象が観測されることから、Fe 系での電荷不均化は、 π - d 相互作用の存在によって起きており、不均化の度合いは π 系のみ Co 系のものよりも強くなっている。

fig. 2 : 低温における $TPP[Fe(Pc)(CN)_2]_2$ の Diffuse streak の発生および発達

これら化合物について、直流パルス電源を用いた $I - V$ 測定を行った際に、低温で、かつ閾となる電場以上の高電場を印加することによって電圧が矩形波から乱れ、ms オーダーの時間範囲での電圧ドロップ (fig. 3) が観測されている。

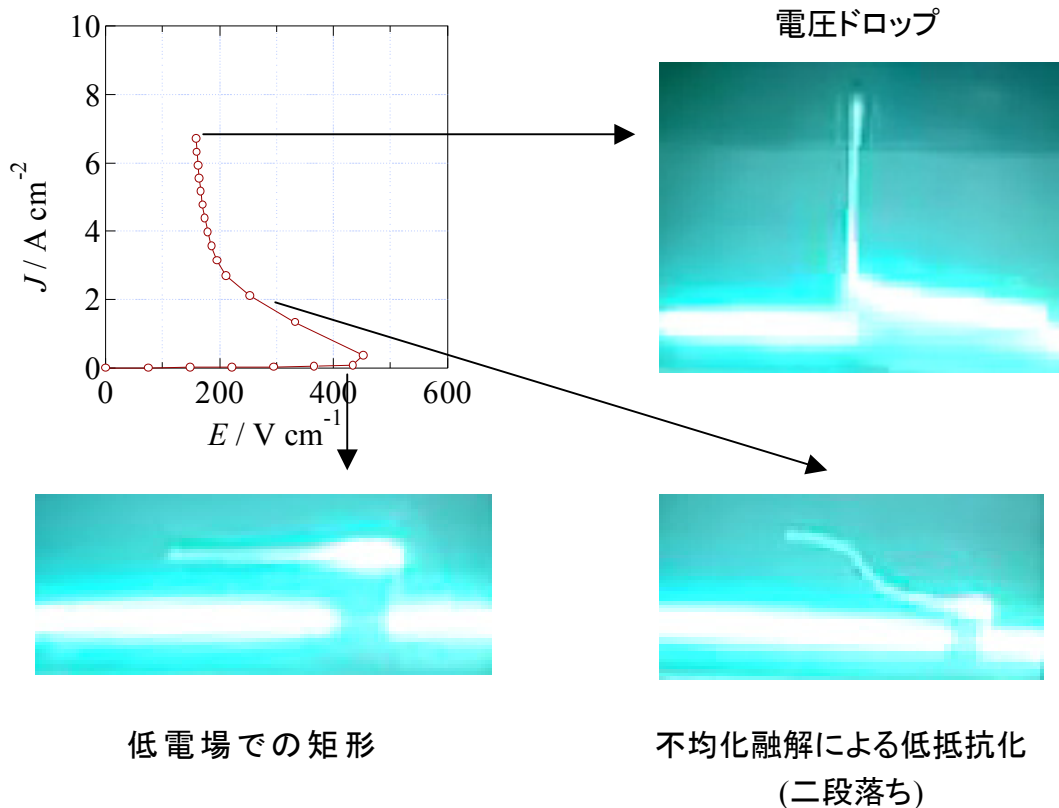


fig. 3 : TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の 30 K における $I - V$ 特性および
代表点での電圧-時間プロフィール(パルス幅 25 ms)

この電圧ドロップは 75 K 以下の温度領域から観測されており、その閾電場は、より低温になるに従って増大する。X 線回折実験の結果を踏まえ、電圧ドロップは、電子相関による電荷不均化の電場による融解に対応し、閾電場の低温における増大は電荷不均化の発達を示唆していると考えられる。磁場下では低抵抗化に要する時間の短縮が見られ、これは磁場による電荷不均化の抑制に対応すると考えられる。以上の結果から、 $I - V$ 測定によって、系の電子状態変化に関する知見を得ることができると考えられる。

そこで、配位子、中心金属の変化による電子状態、電子相関の変化を見るために、現在、中心金属および軸配位子の異なる種々の部分酸化結晶に関して電気物性測定を行っている。配位子が Cl のものでは、中心金属を Co、Fe、Cr ($S = 0, 1/2, 3/2$) とした場合の $I - V$ 測定の結果、不均化転移温度は局在スピンの有無によって決まり、閾電場はスピンの数によって決まるという結果が示唆された。また、静水圧の印加によって電荷不均化は抑制され、転移温度、閾電場は小さくなるが、 $\pi - d$ 相互作用を持つ系では、低温での不均化は高圧においても観測されており、基底状態に関する中心金属の重要性が確認された。当日は、これらの物質群の構造及び物性の詳細について報告する予定である。