

2C09

鉄錯カチオンを有するジシアノフタロシアニンコバルト錯体の 磁性と伝導性

(東大物性研¹, 熊大院自然², 慶大理工³, 九大先導研⁴)

○高橋一志¹, 森 初果¹, 松田真生², 田島裕之¹, 山本崇史³, 栄長泰明³, 佐藤 治⁴

【序】スピントロニクスを示す分子ユニットを分子性導体に組み込み、温度・圧力・光といった外部刺激によりスピントロニクスを誘起することで伝導性の外場制御を実現することを目指しスピントロニクス導体の開発を検討してきた。これまで分子性導体として金属ジチオレン錯体を用いた $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1] と $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{qnal})_2][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_5 \cdot \text{acetone}$ [2] においてスピントロニクスオーバー現象と伝導性の変調とのカップリングしたスピントロニクスオーバー伝導体であることを報告した。しかし、このようにスピントロニクスオーバーと伝導性との明らかなカップリングが実現された伝導体の例は非常に少なく、高伝導性、スピントロニクスオーバー錯体の局在スピンと伝導電子との交換相互作用や広い温度ヒステリシスの実現のためには、さらに多くのスピントロニクスオーバー伝導体を開発していくことが必要である。今回、拡張 π 共役系を持ちスピントロニクスオーバー錯体分子間との π - π 相互作用が期待される高伝導性フタロシアニン伝導体に注目し、スピントロニクスオーバー伝導体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を合成したのでその構造と物性について報告する。

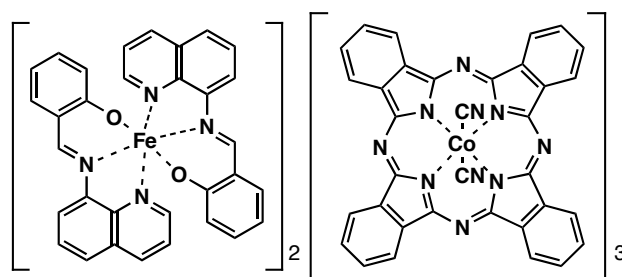


図1 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の分子構造

【実験】 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ と $\text{K}[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ をアセトニトリル中複分解することで 1 : 1 錯体を合成し、この 1 : 1 錯体をアセトニトリル中定電位電解することで黒色極細針状状晶として $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (図1) を得た。磁化測定は Quantum Design MPMS を用い、0.5 T で温度範囲として 2-300 K で 1 K min^{-1} で測定した。抵抗率測定は扶桑製作所 HECS 994C を用い二端子法で測定した。X線単結晶構造解析は分子科学研究所機器センターの Rigaku CMF007 Mercury CCD システムを用い、293 K と 40 K において測定を行った。

【結果】 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化率並びに抵抗率の温度依存性を測定したところ、図2に示すように 100-135 K の温度領域で 7 K の温度ヒステリシスを持つ新規なスピントロニクスオーバー伝導体であることが明らかとなった。室温抵抗率は $1.2 \Omega\text{cm}$ 、高温相と低温相の活性化エネルギーはそれぞれ 38 meV、32 meV であり、これまでの金属ジチオレン錯体によるスピントロニクスオーバー伝導体と比較して非常に小さな活性化エネルギーであることが分かった。また、抵抗率の温度依存性がこれまで

のスピントスオーバー伝導体と異なり、化学圧がかかっていると考えられる低温相の抵抗率が高温相より逆に高いことが判明した。

抵抗率温度依存性の逆転の起源を明らかにするため、高温相と低温相の単結晶X線構造解析を行った (図3) [Crystal Data: $T = 293 \text{ K}$, triclinic $P\bar{1}$, $a = 8.9977(12)$, $b = 19.811(3)$, $c = 20.263(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.856(3)$, $\beta = 100.650(3)$, $\gamma = 100.256(3)^\circ$, $V = 3351.6(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R = 0.0573$, $R_w = 0.1316$ ($I > 2\sigma(I)$); $T = 40 \text{ K}$, triclinic $P\bar{1}$, $a = 9.0010(16)$, $b = 19.249(4)$, $c = 20.329(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.397(3)$, $\beta = 101.099(4)$, $\gamma = 100.253(4)^\circ$, $V = 3269.6(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R = 0.0732$, $R_w = 0.1692$ ($I > 2\sigma(I)$)]。結晶学的に独立な分子は $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ 1分子、 $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 1.5分子である。 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ 分子は二量体を形成し、二量体間にも π - π 相互作用を持ち、 a 軸方向へ梯子状構造を取っている。鉄周りの配位環境は高温相と低温相でそれぞれ高スピンと低スピンの類似したものであった[3]。0.5分子独立の $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ は 3.5 \AA 程度の面間隔で a 軸に沿って一次元カラムを形成している。一方、1分子独立の $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ は 3.27 - 3.43 \AA の面間隔で二次元層を作っている。面間隔より二次元層の $\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ の電荷を -0.5 とし拡張ヒュッケル法によりバンド計算を行ったところ、擬一次元的なフェルミ面を持つことが明らかとなった。低温相と高温相の移動積分を比較したところ、低温相では a 方向の値以外の移動積分はすべて小さな値となりこのことが低温相での伝導性の低下の原因になっているものと示唆された。

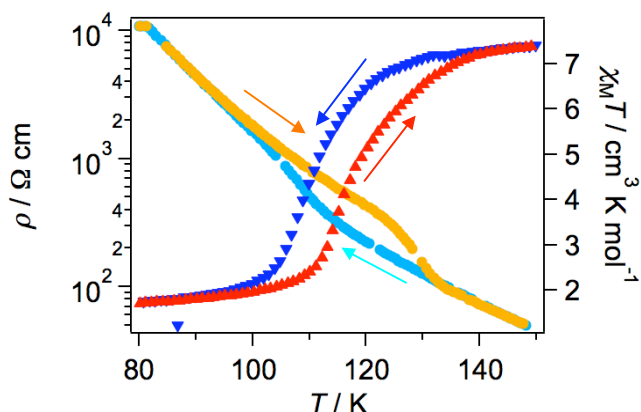


図2 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の伝導性と磁性の温度依存性

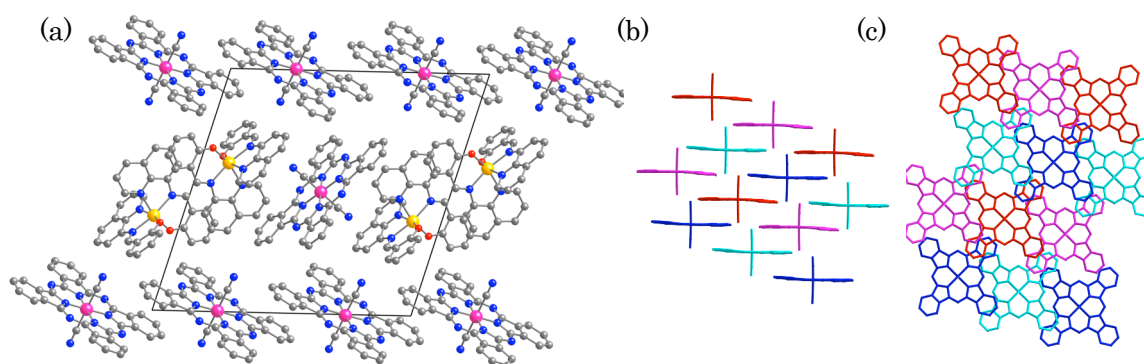


図3 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]_2[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造の(a) a 軸投影図と二次元層の(b) side view と(c) top view

【参考文献】

- [1] K. Takahashi et al., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5739.
- [2] K. Takahashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6688.
- [3] K. Takahashi et al., *Polyhedron* **2009**, 28, 1776.