

2P-045

軸配位 Fe-フタロシアニンを用いた 新規導電体の構築と物性測定

(北大院総化¹・北大院理²・JST-CREST³) 滝田悠介¹・高橋幸裕^{1,2,3}・長谷川裕之^{2,3}・
原田潤^{1,2,3}・稲辺保^{1,2,3}

Preparation and physical properties of novel axially ligated Fe-phthalocyanine conductors

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹; Faculty of Sci., Hokkaido Univ.²;
JST-CREST³)

TAKITA, Yusuke¹; TAKAHASHI, Yukihiro^{1,2,3}; HASEGAWA, Hiroyuki^{2,3};

HARADA, Jun^{1,2,3}; INABE, Tamotsu^{1,2,3}

【序】本研究では特異な磁気輸送特性を持つ材料として軸配位金属フタロシアニン (Pc) 系導電性結晶に着目している (Fig. 1)。この物質は中心金属が異なっても同形の結晶構造を取ることが知られており、局在スピンを持つ Fe(III)の系と、持たない Co(III)の系を比較することによって伝導 π 電子と局在 d スピンの間の相互作用 (π -d 相互作用) によって生じる物性を明確に知ることができる。代表的な 1 次元系部分酸化塩結晶である TPP[M(Pc)(CN)₂]₂ (TPP = tetraphenylphosphonium, M = Co, Fe)は電荷不均化の影響により熱活性型の伝導挙動が現れる。更に、Fe の系においては π -d 相互作用によって発達した電荷不均化状態に外部磁場が作用することで、負の巨大磁気抵抗が発現することが知られているが¹⁾、その発現メカニズムの詳細は未解明である。

近年、Co(III)の系においてアルカリ金属イオンにエタノールが配位した超分子カチオン(Fig. 2)との部分酸化塩結晶 A[Co(Pc)(CN)₂]₂·4EtOH (A = Na and K)が TPP 塩と同形結晶であり、金属的な伝導挙動が現れることが見いだされた。これにより A(EtOH)₄塩では電荷不均化が弱められていることが示唆された。本研究では Fe(III)の系においての同形の結晶を作製し、Co 系と同様に電荷不均化が弱められているかどうかを調べることを目的とした。また、電荷不均化が弱められていた場合、TPP 塩と比較することにより、電荷不均化が磁気輸送特性に与える影響を明確に知ることができると期待される。

【実験】電解結晶成長により A[Fe(Pc)(CN)₂]₂·4EtOH の合成に成功した (Scheme 1)。また、得られた単結晶を X 線構造解析により同定し、比抵抗と磁化率の測定を行った。

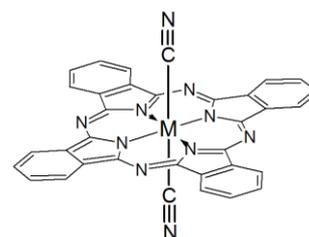


Fig. 1 軸配位金属 Pc の構造

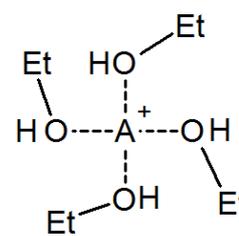
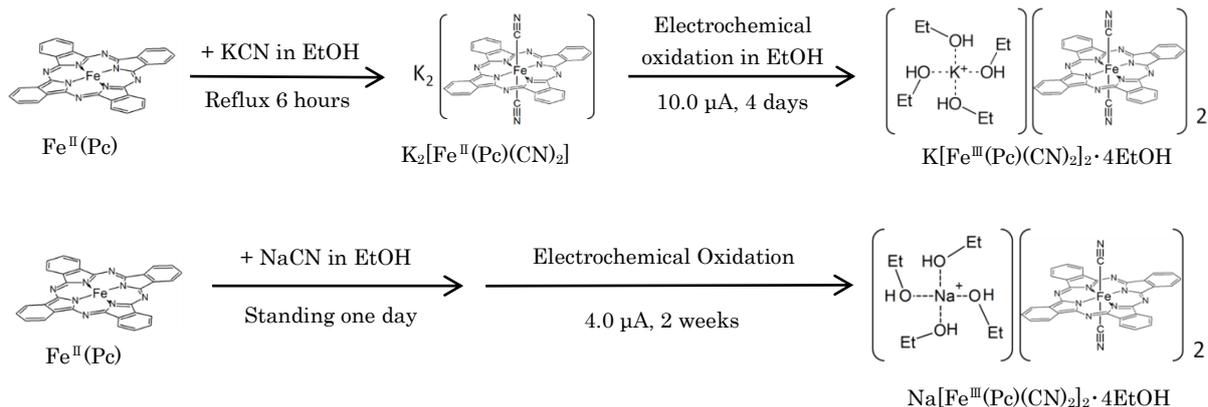


Fig. 2 A(EtOH)₄の構造



Scheme 1 $A[Fe(Pc)(CN)_2]_2 \cdot 4EtOH$ の合成

【結果・考察】Co系と同様に $A[Fe(Pc)(CN)_2]_2 \cdot 4EtOH$ は TPP 塩と同形の結晶構造であることが確認できた (Fig. 3)。また、Na 塩の比抵抗測定により 200K 以上で金属的な伝導挙動が現れたことから (Fig. 4)、Co 系と同様に電荷不均化が弱められていることが示唆された。これにより、TPP 塩と $A(EtOH)_4$ 塩は同形結晶でありながら電荷不均化の程度が異なっているため、この 2 つを比較することによって、電荷不均化が磁気輸送特性に与える影響を明確に知ることができると考えられる。

磁化率については、TPP 塩では低温で反強磁性的な相互作用による磁化率異常が観測されることが報告されていたが¹⁾、予備的な測定では、 $A(EtOH)_4$ 塩での磁化率異常は観測されず、電荷不均化が局在 d スピン間の磁気的な相互作用にも影響を及ぼしていることが示唆された。当日は $A[Fe(Pc)(CN)_2]_2 \cdot 4EtOH$ の構造、電気物性、磁気物性について詳しく報告する予定である。

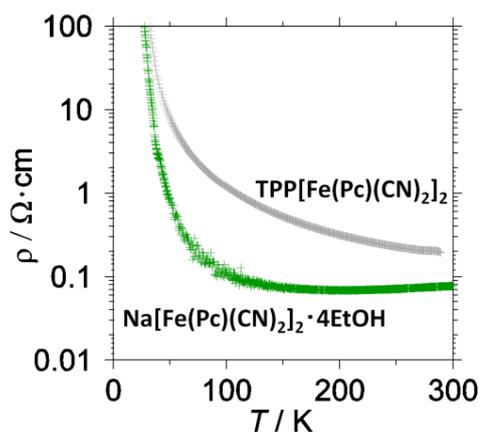


Fig. 4 比抵抗の温度変化

	Fe Na 塩	Fe K 塩	Fe TPP 塩
結晶系	tetragonal		
空間群	$P4_2/n$		
$a / \text{Å}$	21.230	21.393	21.725
$c / \text{Å}$	7.3764	7.3554	7.457
$V / \text{Å}^3$	3519.4	3324.6	3366.1

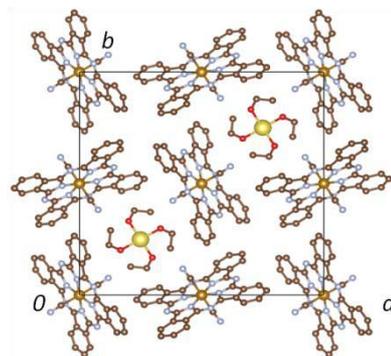


Fig. 3 $A[Fe(Pc)(CN)_2]_2 \cdot 4EtOH$ の結晶構造と格子定数

1) N. Hanasaki, et al, Phys. Rev. B, **62**, 5839, (2000).