

3P016 放射光を用いて行った一次元導体 TPP[M^{III}(Pc)(CN)₂]₂ の
 エックス線回折実験

(東大物性研¹・物構研²・北大院理³) ○松田真生¹, 吉田剛介¹, 田島裕之¹,
 河村幸彦², 澤博², 内藤俊雄³, 稲辺保³

我々はジシアノ金属フタロシアニンユニット ([M^{III}(Pc)(CN)₂], Pc = phthalocyanine) を用いた分子性導体に関する物性研究を行っている。中心金属が Co^{III} の時は *d* 局在モーメントは存在せず非磁性である (*S* = 0)。

図 1 に長谷川等が報告した一次元導体 TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ (TPP = tetraphenylphosphonium) の結晶構造を示した (晶系: Tetragonal、空間群: *P4₂/n*, *a* = 21.676(8), *c* = 7.474(4), *V* = 3511, *Z* = 2¹⁾)。結晶中で [Co^{III}(Pc)(CN)₂] ユニットの *c* 軸方向に一次元の regular chain を形成している。また、閉殻カチオンである TPP と [Co^{III}(Pc)(CN)₂] ユニットの存在比が 1 : 2 であることから、Pc 分子が 2 分子あたり 1 電子酸化されている、すなわち 3/4-filled の導電体になっていることが分かる。従って、TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ の比抵抗の温度依存性は *c* 軸方向で金属的な挙動が観測されることが予想されるが、実際には室温以下では半導体的な振る舞いを見せる (図 2)。

この矛盾の原因を解明すべく、我々はこの塩の基底状態の探索を始めている。磁化測定・電子スピン共鳴・核磁気共鳴を行ったところ、わずかながらも低温で分子間に電荷の不均化が起こっている徴候が観測された²⁾。

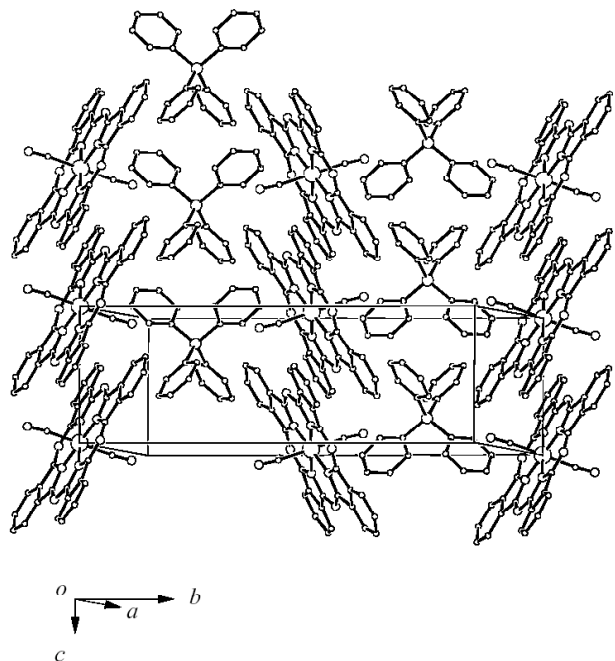


図1 TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ の結晶構造

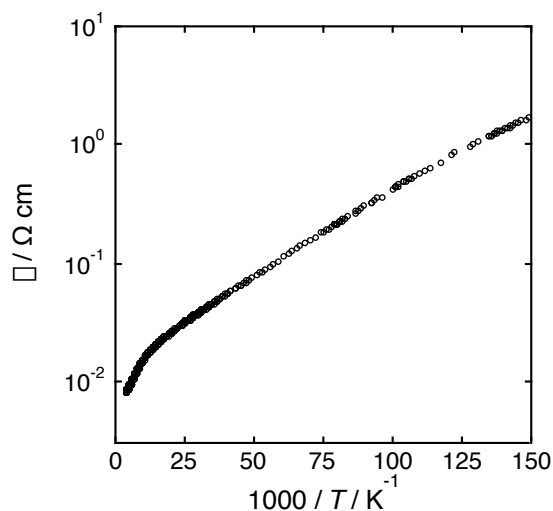


図2 TPP[Co^{III}(Pc)(CN)₂]₂ 比抵抗温度依存性

この電荷の不均化が構造の変化として観測されるかを確認するため、最近 KEK の PF で放射光を用いたエックス線散乱実験を行った。先に述べた様に、電荷の不均化はわずかであるため、仮に構造の変化があっても実験室系では感知できないことも

考えられるため、より感度の高い放射光を用いた。

図3がIPを用いて測定した50 Kと5 Kの振動写真である。2つの写真を見比べると、特に大きな変化はなく、放射光を用いても超周期の存在は確認されないことが分かった。中心金属が局在モーメントを持つ $\text{Fe}^{\text{III}}(S = 1/2)$ の結晶に関しても同様の実験を行ったが、やはり超周期の存在は確認されなかった。

現在、放射光を用いて集めたデータで構造解析を行っており、反射データや温度因子などに異常が見られないかを詳細に検討した結果を当日報告する予定である。

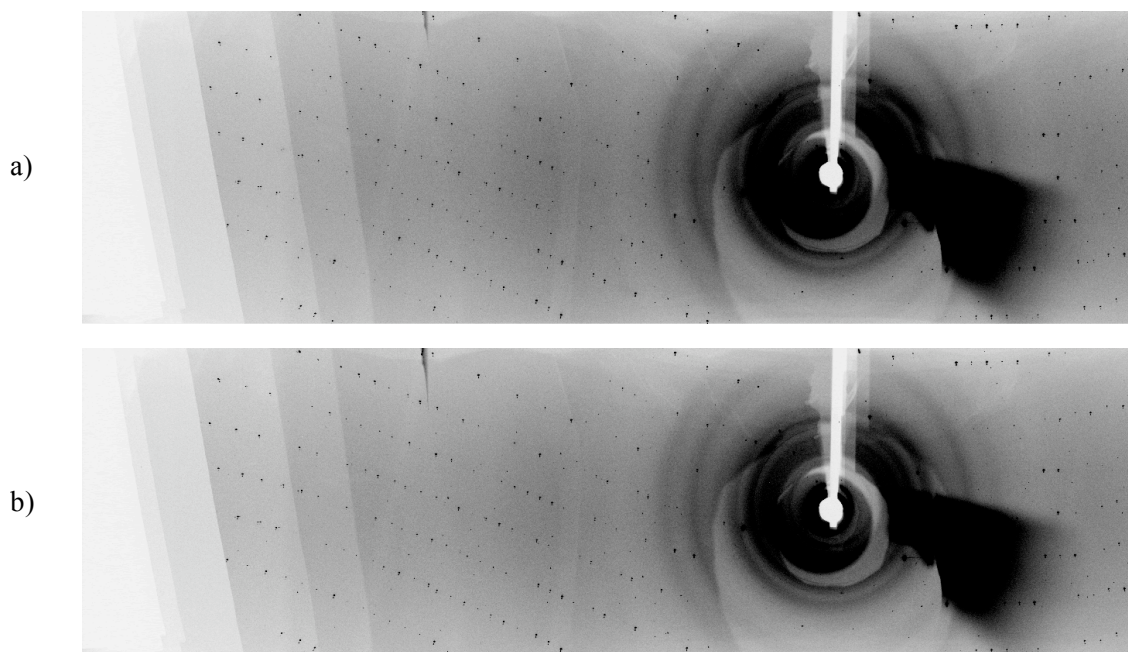


図3 PFで撮影した $\text{TPP}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_6]_2$ の振動写真。a) 50 K と b) 5 K

～参考文献～

- 1) H. Hasegawa, T. Naito, T. Inabe, T. Akutagawa, T. Nakamura, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1567
- 2) 栞田・花咲・松田・田島・樹神・瀧川・大道・長田・内藤・稲辺、2004年日本化学会第84春期年会(3A3-03)