

巨大負磁気抵抗効果を示す軸配位型鉄(III)ポルフィリン伝導体

Molecular conductors based on axially-ligated iron(III) porphyrin exhibiting a giant negative magnetoresistance effect

熊本大院自然¹, 阪大院理², 東北大多元研³ ○(D)西 美樹¹, (M2)石井 龍太²,
花咲 徳亮², 星野 哲久³, 芥川 智行³, 松田 真生¹

Kumamoto Univ.¹, Osaka Univ.², Tohoku Univ.³ ○Miki Nishi¹, Ryuta Ishii², Noriaki Hanasaki²,
Norihiisa Hoshino³, Tomoyuki Akutagawa³, and Masaki Matsuda¹

E-mail: 157d9008@st.kumamoto-u.ac.jp

電荷とスピンという電子の電気および磁氣的性質の双方に着目した研究分野であるスピントロニクスにおいて、巨大磁気抵抗効果やスピン偏極キャリア注入といった現象が見出されてきた。その多くは無機物を材料とする場合が多いが、近年は有機物を対象とするスピントロニクス、有機スピントロニクスも注目されている。例えば、 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ (Pc = Phthalocyanine) からなる分子性伝導体は巨大負磁気抵抗 (GNMR) 効果を示すことが知られている¹。この分子の HOMO は Pc の π 軌道に由来し、基底状態で π 電子は電荷秩序状態にある。next HOMOs には Fe^{3+} による反強磁性秩序した局在 d スピン ($S=1/2$) が存在する。GNMR 効果の発現は、外部磁場により d スピン間の反強磁性秩序が抑制され、 π -d 相互作用を介して増強されている π 電子の電荷秩序状態の緩和が起源である。この分子の軸位を CN 基から Br や Cl 基に変換した系においても同型結晶を与えるが、軸位の配位子場が弱くなると d 軌道準位が下がり、 π -d 相互作用が減少する。これに伴い、GNMR 効果も減少することが報告されている²。そこで本研究では、 π 軌道準位の制御という視点から、 π 配位子を Pc から tbp (Tetrabenzoporphyrin) へ変換した、 $\text{Fe}(\text{tbp})$ に着目した。Pc と tbp の分子構造の違いは *meso* 位のみであるが、第一酸化電位は tbp の方が低いため、HOMO 準位は Pc よりも高くなり、 π -d 相互作用が減少し、GNMR 効果が Pc 伝導体とは異なる (減少する) と予想される。

電解結晶成長により、軸位に CN および Br 基をもつ新規の tbp 伝導体の作製に成功した。磁気抵抗測定の結果、 $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tbp})(\text{CN})_2]_2$ では異方性を有する GNMR 効果が出現し (Fig. 1)、この異方性は ESR 測定にて観測された d スピンの g 値の異方性を反映していた。磁化率測定より d スピン間に反強磁性的な相互作用が働いていることが示唆され、Weiss 温度は Pc 伝導体よりも小さかった。 π 配位子を Pc から tbp へ変化させると d スピンの反強磁性秩序が弱まり、 π 電子の電荷秩序状態も弱くなると考えられる。以上の解釈は、 $\text{Fe}(\text{tbp})(\text{CN})_2$ の GNMR 効果が $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ よりも小さいことと一致する³。一方、 $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tbp})\text{Br}_2]_2$ の磁気抵抗測定の結果、異方性のない GNMR 効果が観測された。磁気特性評価より従来の軸配位型鉄(III)ポルフィリン伝導体では見られなかった、 Fe^{3+} の high spin 状態 ($S=5/2$) が示唆されている。

1) T. Inabe and H. Tajima, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5503.

2) D. E. C. Yu *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 718. 3) M. Nishi *et al.*, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 16604.

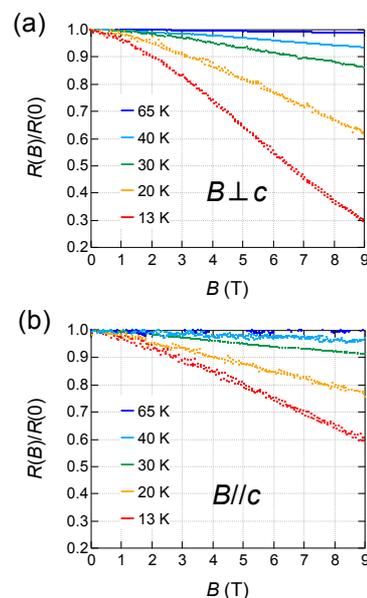


Fig. 1 GNMR effect of $(\text{PPh}_4)[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tbp})(\text{CN})_2]_2$ under the magnetic field (a) perpendicular and (b) parallel to the c axis.