

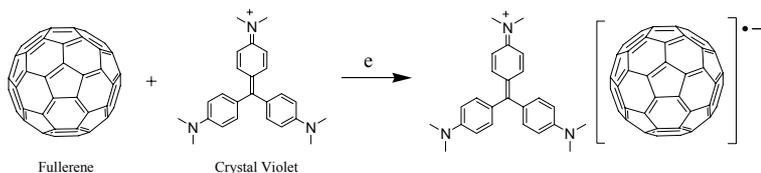
フラーライド - 色素単結晶の自己集積低次元ナノ構造と磁気特性

(東邦大理*・東大物性研**) 森山広思*・杉浦崇仁*[†]・森 初果**

[序] C₆₀ フラーレンは、三次元の 共役系をもつ特異な構造をもち、三重縮退した安定な LUMO に電子を受け入れやすいため高い電子親和力を持ち、-1 価から-6 価までの種々のフラーライドと呼ばれる C₆₀ フラーレンアニオンラジカルが生成される。特に固体物性の観点からは、フラーライドには従来の物質に無い高次元の相互作用が期待され、実際に A₃C₆₀ (A = アルカリ金属)における超伝導特性や、[TDAE]⁺C₆₀⁻ が示す強磁性のように注目すべき物性が発見された。しかし、フラーライド塩において、磁性と構造との相関が詳細に解明された例はきわめて限られているのが現状である。

とりわけ分子性フラーライド塩においては、単結晶の大きさや形状の点から、構造解析のできる結晶性の固体が得られ難いことや、C₆₀ 分子の回転に伴う配向ディスオーダーなどが原因で、満足のいく構造解析のなされた例が少ないことが挙げられる。本研究では、トリアリールメタン系色素をカウンターカチオンとして用いたフラーレンアニオンラジカル塩の構造が低次元ナノ構造をとることを明らかにし、磁気特性との相関を検討した。

Fig. 1 に示すように、複数のアリール基を有する嵩高いトリアリールメタン系色素は、フラーライドの安定化と、配向ディスオーダーを減少させるのに適当だと



考えられる。電解結晶成長法によりこれらの塩の単結晶を得、その単結晶 X 線構造解析を行なった。原料のトリアリールメタン系色素は古くから知られている色素であるにもかかわらず、その結晶構造はほとんど知られていない。これらの色素の結晶構造も明らかにし、フラーライド塩との比較を行った。SQUID により磁化率を測定したところ、いくつかの塩でフラーライドどうしの磁氣的相互作用と相転移が見られた。

【実験】 IR 測定では C₆₀ に由来する 576、527 cm⁻¹ のピークが確認された。ESR 測定ではブロードなシグナルが共通して観測された。1.999 程度の *g* 値からこのブロードなシグナルを C₆₀ フラーライドに帰属した。

単結晶 X 線構造解析により、どの塩も色素カチオンと C₆₀ フラーライドが 1 : 1 で存在していることが分かった。しかし、フェニル基のひとつがナフチル基に置換された Victoria Pure Blue BO に関しては色素と C₆₀ の比が 1 : 2 の塩が得られた。Crystal Violet 塩は電解結晶成長の際に C₆₀ を溶解させる溶媒として、トルエンまたはクロロベンゼンを用いると 1 当量の格

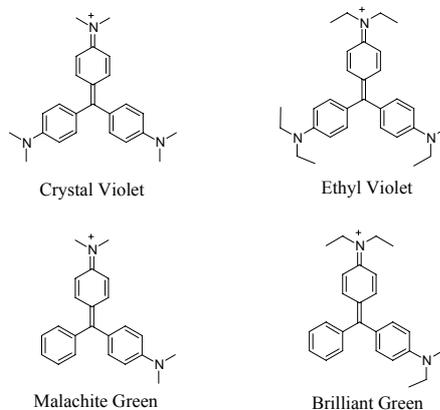


Fig. 1 Structural formula of triarylmethane dye cations.

子溶媒を含む結晶が、*o*-ジクロロベンゼンを用いると溶媒を含まない結晶が得られた。

【結果・考察】 これらの塩はパッキングが非常によく似ており、結晶の成長方向である *a* 軸方向に column 構造、それと直交する軸方向に蛇行した zigzag 構造を有していた。これら 2 つの経路に沿った、C₆₀ フラーライドの重心間の距離は 10 Å であり、電子雲の広がりまで含めた C₆₀ の直径は約 10 Å なので、これらの path に沿って van der Waals 接触があることが示唆される。

Malachite Green 塩と Brilliant Green 塩は column 構造を持たず、共に結晶の成長方向に沿って蛇行した zigzag 構造を持つ。Ethyl Violet 塩では C₆₀ フラーライドどうしの接触は見られなかった。C₆₀ フラーライドと色素カチオンとの相互作用はアリール基との π-π 相互作用と face-to-edge 相互作用、アルキル基との CH-π のような相互作用によってフラーレンラジカル種が安定化しているものと思われる。

SQUID 測定では、[Crystal Violet]⁺C₆₀⁻ · C₆H₅Cl と [Crystal Violet]⁺C₆₀⁻ · C₆H₅CH₃ では、反強磁性的な相互作用に由来するピークが観測され、結晶構造からもフラーライドが uniform chain を形成しており、1次元 Heisenberg モデルでフィッティングできる。[Malachite Green]⁺C₆₀⁻ では 160 K 付近でスピンの数が 1/2 になるという相転移が見られた。この相転移は転移温度で鋭く M-T 曲線が変化するが、わずかながらヒステリシスを伴うため一次の相転移と考えられる。

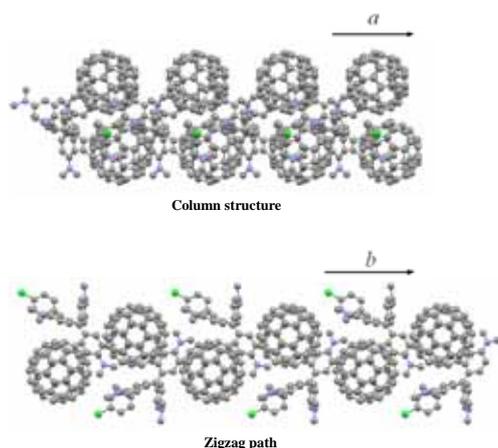


Fig. 2 Column and zigzag chain in the crystal structure of [Crystal Violet]⁺C₆₀⁻ · C₆H₅Cl

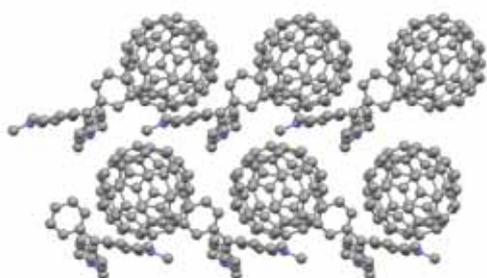


Fig. 4 Crystal structure of [Malachite Green]⁺C₆₀⁻ · C₆H₅Cl

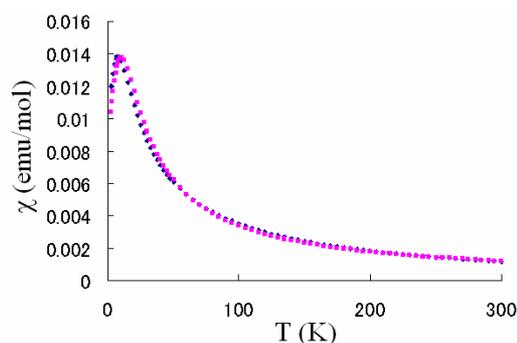


Fig. 3 M-T curve of [Crystal Violet]⁺C₆₀⁻ · C₆H₅Cl, (blue: experimental, red: theoretical)

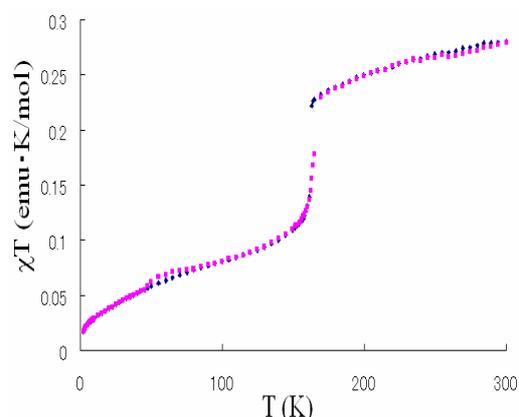


Fig. 5 χT curve of [Malachite Green]⁺C₆₀⁻ · C₆H₅Cl (blue: heating process; red: cooling process)

[†] Present Address: 東大院理