

## 水酸化フラーレンナノ結晶/ナノシートの構造と物性

(法政大院工<sup>1</sup>, 法政大生命科学部<sup>2</sup>, 法政大マイクロ・ナノテクノロジー研究センター<sup>3</sup>)

○馬場啓輔<sup>1</sup>、伊藤寿之<sup>2</sup>、緒方啓典<sup>1,2,3</sup>

### 【序】

フラーレンの炭素骨格表面に水酸基を導入した水酸化フラーレン ( $C_{60}(OH)_x$ ) は、水酸基の数に応じて極性溶媒から非極性溶媒まで広く溶解性を制御することができることから、バイオテクノロジーをはじめとした様々な分野での応用が期待されている。前回、我々は平均組成  $C_{60}(OH)_{7.8}$  の試料を用いた水酸化フラーレンナノ結晶およびナノシートの合成および形態制御の可能性について報告した。

本発表では、水酸基の数の多い  $C_{60}(OH)_x$  に対して液相成長法を用いて  $C_{60}(OH)_x$  ナノ結晶およびナノシートを作製し、その結晶形態および物性について調べた結果について報告する。

### 【実験方法】

今回実験に用いた  $C_{60}(OH)_x$  試料は、Chiangらの発煙硫酸を用いた方法により合成した(試料A)。水酸基の数の多い水酸化フラーレン(試料B)は(試料A)に過酸化水素水と反応させる方法により合成した。合成した試料の平均組成はそれぞれFT-IR、XPSスペクトルより見積もった。

$C_{60}(OH)_x$  ナノ結晶の作製は再沈法を用いた。(試料A)はテトラヒドロピランに溶かしたものの、(試料B)はイオン交換水に溶かしたものをそれぞれ貧溶媒中に注入することにより結晶を作製した。得られた沈殿物の形態をSEM、TEM、AFMを用いて観察した。

### 【結果と考察】

図1に試料A,BのXPSスペクトルの  $C_{1s}$  ピークを示す。試料Aには284.6 eVおよび286.7 eVにピークが見られ、FT-IRの結果からそれぞれ  $C=C(-C)_2$  および  $O-C(-C)_3$  原子団に起因するものであることがわかった。試料Bにはそれらの他に288.6 eVに  $C-C(=O)-C$  に起因するピークが観測

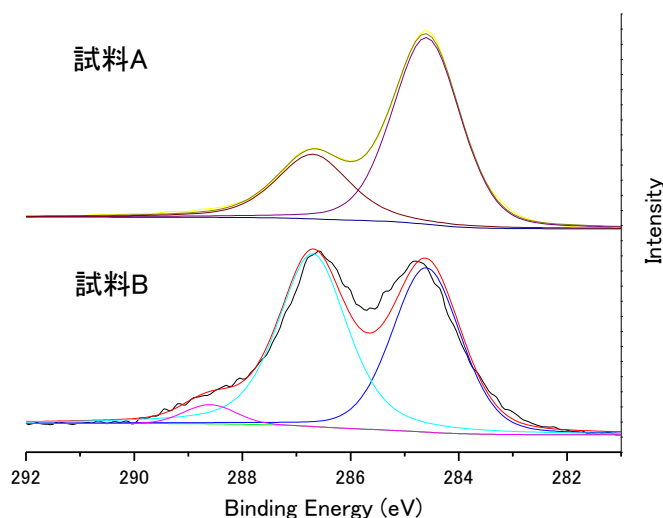


図1.  $C_{60}(OH)_x$  の XPS スペクトル

された。

ピークについてそれぞれデコンボリューションを行い、各ピークの積分強度からこの試料の平均組成を見積もったところ、試料Aは $C_{60}(OH)_{16}$ であり、試料Bは $C_{60}(OH)_{30}(O)_2$ であった。

図2に再沈法によって得られた $C_{60}(OH)_x$  ナノ結晶のSEM像およびTEM像を示す。

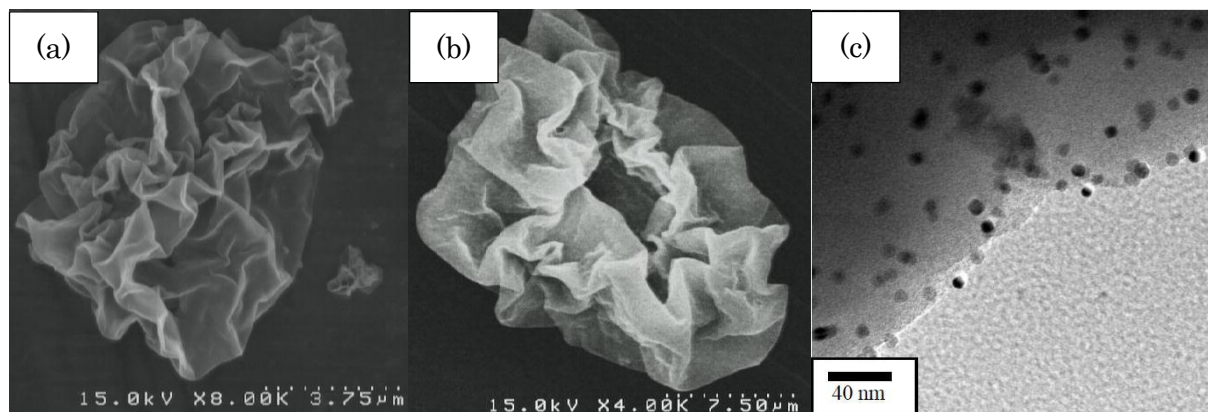


図2. 再沈法によって得られた $C_{60}(OH)_x$ 結晶のSEM像(a:試料A、b:試料B)とTEM像(c:試料B)

試料Aおよび試料Bいずれの試料も丸めたシート状の析出物が得られていることが分かった。両者のシートを比較すると試料Aの方が薄い(10-200 nm)ことがわかった。TEM像(c)から試料Bのシートの表面には平均粒径が8.1 nmのナノ粒子が付着していることが観察された。さらに、試料Bのナノ粒子に対する電子線回折測定を行ったところ、これらナノ粒子は高い結晶性を有することがわかった。試料Aのナノ粒子に対する電子線回折の結果と比較したところ、両者は同一の結晶構造を有するものの、試料Bのナノ結晶の方が水酸基数の数を反映して面間隔が大きいことが確認された。

本講演では、得られた各結晶の詳細な構造解析結果とその物性について発表する。

#### 【参考文献】

- 1) Chiang *et al.* *J. Org. Chem.*, **59**, 3960 (1994)
- 2) K. Kokubo, *et al.*, *ACS Nano*, **2**, 327 (2008)
- 3) A. Masuhara. *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 050206 (2009)

## Development of Functional Molecular Materials

## by using Molecular Degree of Freedom

(the Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo) Hatsumi Mori

**【序】**固体物質における伝導性、磁性、誘電性、光物性など多様な物性の発現は、基本単位である原子あるいは分子がどのように積み重なっているのかという凝集様式に依存している。固体物性では、その周期性に着目してトップダウン的な観点からその普遍性を追及している。しかしながら、原子を構成単位とする無機固体とは質的に異なり、分子が単位である分子性物質は、その分子の持つ個性、つまり多彩な分子自由度を利用したボトムアップ的な物質科学の構築が可能である。化学者が慣れ親しんでいるこの分子自由度が、多様な凝集様式の中で最大限に生かされたとき、個性の足し合わせを超えた分子性物質ならではの固体物性が期待できる。また、柔らかな $\pi$ 電子系を反映して、圧力、電場、光などによる応答も興味深い。

本講演では、我々がこれまで行ってきた分子自由度を利用した機能性物質の開発として、立体配置、配座を利用した分子性超伝導体の開発と外場応答、および電子とプロトンが関連する純有機単成分伝導体の開拓について述べる。

**【立体配置、配座を利用した分子性超伝導体の開発と外場応答】**

電子のクーロン相互作用が主役となる強相関分子性伝導体では、分子間の距離、二量

化の程度で電子状態を制御する

ことが可能である。120 余りの

有機超伝導体のうち、約 50 種を

与える電子ドナー-BEDT-TTF [1]

に系統的な化学修飾をして、強

相関パラメータを制御した。その

結果、図 1 に示すように、メ

ソ体で電荷秩序系圧力誘起有機

超伝導体  $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-

TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> を得た[2]。通常、電

子のクーロン作用が効く系では、

ドナーが二量化した場合はモット

絶縁相、二量化の弱い系は電

荷秩序絶縁相が出現するが、こ

の系は、二量化が強いほど、電

荷秩序を起こし易い特異な系で、

クーロン相互作用ばかりでなく、

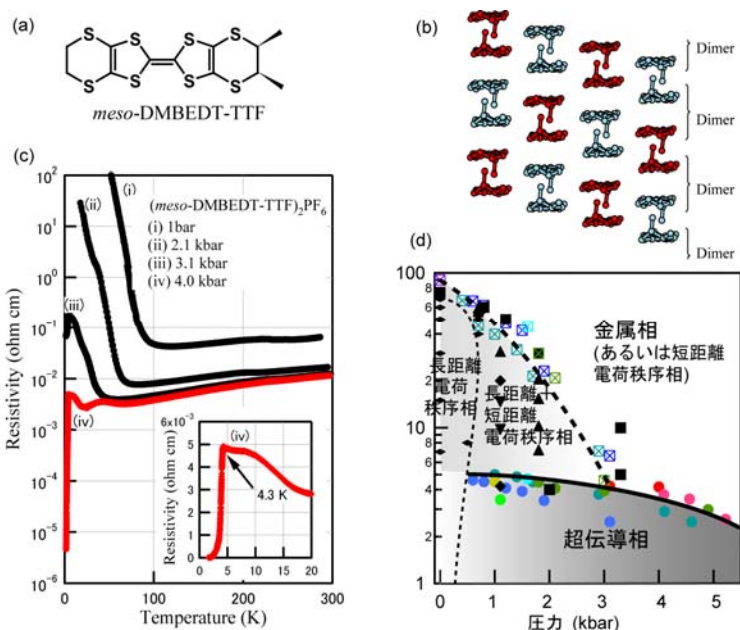


図 1 (a)*meso*-DMBEDT-TTF の分子構造、(b) $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のチェッカーボード型電荷秩序絶縁相における分子配列、(c) 圧力誘起超伝導、(d) 電子相図。

化学修飾部の立体配置による分子の形状を反映していると考えられる。特異な電子状態のため、弱圧で超伝導[2,3]が出現するばかりでなく、磁場により巨大磁気抵抗[3]、電場により、巨大非線形伝導や電場誘起準安定状態[4]、光誘起準安定金属状態が観測されている。

### 【電子とプロトンが相関する純有機単成分伝導体の開拓】

電子とプロトンのダイナミックな相関は、生体系では電子伝達系のキノールで重要な役割を果たす。本研究では、分子性物質を舞台として、電子-プロトン系物質の機能性開拓を行っている[5,6]。図2のように、カテコール縮環系ドナー  $H_2Cat-EDT-TTF$ [6]において塩基存在下で電解を行うと、1つプロトンを失い、ドナーが酸化されるため中性の単成分純有機伝導体  $\kappa-H_3(Cat-EDT-TTF)_2$  が得られた。さらに、この重水素体  $\kappa-D_3(Cat-EDT-TTF)_2$  を作成したところ、室温では同構造をとり、水素および重水素は  $[O \cdots H(D) \cdots O]^{-1}$  において、 $d_{OO} = 2.486(5)$  Å [2.483(4) Å]の中心に位置する。しかし、30Kでは水素体ではそのまま中心に居るが、重水素は酸素に寄ることが放射光 X

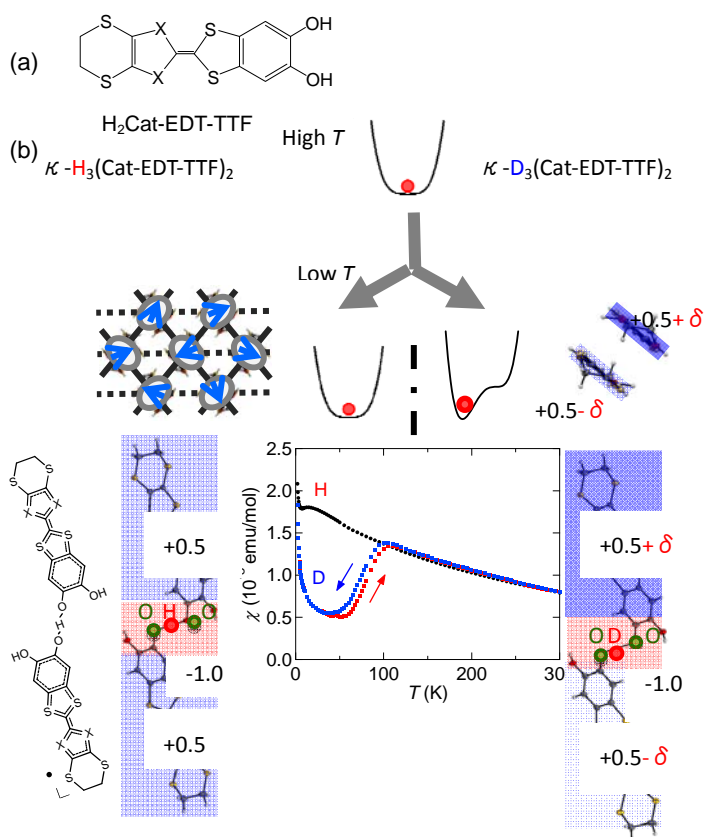


図2 (a)  $H_2Cat-EDT-TTF$  の分子構造。(b) 単成分純有機伝導体である  $\kappa-H_3(Cat-EDT-TTF)_2$  とその重水素体は、室温では同構造であるが、100K以下で、重水素が2量体ユニットの中心からずれ、カップルした電子系も異なる基底状態を持つ。

その際、図2(b)のように100K以下で両者の磁化率の振る舞いも大きく異なり、プロトンと電子系が相関していることが示された。このように、重水素効果で電子系の基底状態まで変化する系は大変に珍しい。

固体物性において、多彩な分子の自由度を利用する機能性発現は分子科学の根幹であり、凝集様式の発展と相まって、今後益々広範囲に亘って研究されると思う。

この研究は、上田顕、磯野貴之、高橋一志、木俣基、田島裕之、売市幹大、山本薫、薬師久弥、中尾朗子、熊井玲児、小林賢介、中尾裕則、村上洋一、澤博各氏との共同研究です。

【参考文献】[1] H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 051003 (2006). [2] S. Kimura, H. Mori, et al. *Chem. Commun.* **2004**, 2454; *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1457(2006). [3] N. Morinaka, H. Mori et al., *Phys. Rev. B*, **80**, 092508 (2009). [4] S. Niizeki, H. Mori, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 073710 (2008). [5] S. Lee, H. Mori, et al. *Chem. Commun.* **48**, 8673 (2012). [6] H. Kamo, H. Mori, et al. *Tetrahedron. Lett.* **53**, 4385 (2012).

## 局在スピントキャリアの両方が光に応答する有機電荷移動錯体

(愛媛大・院理工、広大・院理、北大・院理) 内藤俊雄、森重樹、小原敬士、西原貞文、井上克也、高橋幸裕、稲辺保

Organic charge transfer complex having both of carriers and localized spins simultaneously responsive to light

(Ehime Univ., Hiroshima Univ., Hokkaido Univ.) Toshio Naito, Shigeki Mori, Keishi Ohara, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Yukihiro Takahashi, Tamotsu Inabe

【序 論】 これまでに、遷移金属イオンなどの持つ局在性不対電子と平面 $\pi$ 共役系分子上の遍歴性不対電子を一つの電荷移動錯体中に共存させ相互作用させることで、磁性と伝導性が絡んだ興味深い電子物性が数多く報告されている。一方、平面 $\pi$ 共役系分子同士から生じる交互積層型の電荷移動錯体は、往々にして非磁性か反強磁性の単純塩に近い絶縁体であり、あまり興味を持たれなかった。最近我々は、こうした絶縁体に電荷移動吸収帯に相当する光を照射することで、磁性と伝導性が同時に可逆的に生じ、かつ両者に相互作用があるような電子系を実現できることを見出した。今回はそうした物質の中からこれまで別個に報告してきた  $\text{Cat}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  (Cat = methyl viologen ( $\text{MV}^{2+}$ ),  $N,N'$ -ethylene 2,2'-bipyridyl ( $\text{BPY}^{2+}$ ))について、従来の光伝導体と比較して何が新しいかという点に注意しながら、その光励起状態での電子物性発現機構について議論する。

【結果と議論】 両塩は複雑な結晶構造を取り、同形である (図 1)。 $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  二量体が形成する擬三次元的ネットワークにカチオンが包込まれたとみなすのが、以下に述べる物性に整合する。

電子構造上の特長として、フェルミレベル近傍に位置するほとんど縮重したバンドが多数存在し、どのバンド幅も狭いことがあげられる。前者はどちらも類似の平面 $\pi$ 共役系分子であることと、ユニットセル内に多数の分子が含まれることに起因する。強結合近似によるバンド計算では、アニオン ( $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ )、カチオン ( $\text{Cat}^{2+}$ ) 両分子のフロンティア軌道はいろいろな比で混合してバンドを形成している。従ってフェルミレベル近傍で起こる紫外光 ( $\sim 250-450 \text{ nm} = 2.75-5 \text{ eV}$ ) 程度の励起は、ほとんどが両分子間の電荷移動 (CT) を伴うことになる。つまり、紫外領域全体にわたる光を当てた場合、こうした複数の CT 遷移が同時に起こるので、電荷移動量 $\delta$ は各遷移に伴う $\delta$ の和になる。 $\text{Cat}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ では、いずれも CT と帰属される多数の吸収帯が紫外領域全体に渡って連続して現れる。この特性が、これらの物質の紫外光に対する大きな選択的光伝導性と関連していると考えられる。ESR の  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  由来の信号の強度変化、バンド計算、UV スペクトルから紫外光照射下と未照射の状態の形式電荷の差 ( $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{(1-\delta)-}$  の $\delta$ ) は、 $\delta \sim 0.1$  (BPY 塩),  $0.02$  (MV 塩) と見積もられた。後者の「バンド幅が狭い」という特徴は、電子相関が強く、ほんのわずかな形式電荷 (電荷移動量) の変化でも大きなフェルミ面の変化が起こりうることを意味する。すなわち場合によっては非金属—金属転移のような定性的な変化もありうる。基底状態では、ほぼ  $100\% \text{Ni}(\text{dmit})_2$  からなるバンドの上端にフェルミレベルが位置し、これらの物質  $\text{Cat}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  はバンド絶縁体である。この数 eV 上に、種々の混合比で両分子から形成された数多くのバンドが位置している。

ESR は紫外光の有無で明確に変わる。未照射では ESR silent (1.2–300 K) の MV 塩、Ni(dmit)<sub>2</sub> に起因する信号 ( $g=2.03$ ) だけが検出される BPY 塩とも、紫外光照射下では  $g=2.03$  (BPY 塩), 2.07 (MV 塩) の Ni(dmit)<sub>2</sub> に帰属される信号と  $g=2.00$  付近のラジカルカチオン由来の信号とが観測される。紫外光照射下での磁化率の温度変化とも矛盾はない。従って紫外光照射下では両分子の上にそれぞれ不対電子が生じていると結論できる。なお、以下の伝導性とも関連するが他の波長の光では顕著な磁性の変化が見られない。

従来の光伝導性のない特徴として、どちらも主に紫外光 (~250–450 nm) に対してのみ応答するという波長選択性がある。また光の強度に対して二次関数的に光電流が増大する点も新しい。未照射では両塩とも絶縁体もしくは半導体であるが、紫外光に対しては素早く、明確で安定した応答 (光電流) を示す。これらの塩のバンドギャップは、電気伝導度の活性化エネルギーから考えると 5000–10000 nm 程度だが、上述以外の波長の光には全くと言っていいほど光伝導性を示さない。例えば 375 nm のレーザー光 (~16 mWcm<sup>-2</sup>) の場合、BPY 塩は 10 倍程度、MV 塩は 1000 倍以上 (どちらも 200 K, 真空下) 伝導性が上がる。ちなみに比較のために我々が測定した多くの Ni(dmit)<sub>2</sub> 塩では光の波長や強度、温度に関係なく、ほとんど光伝導性を示さない。また [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>n-</sup> (n = 1,2) は、孤立した状態では紫外領域に吸収を持たない (Gaussian09)。従って、これらの大きな光電流が生じる機構の一因として、MV や BPY が強い光誘起酸化還元能をもつことが関係しているのではないかと考えている。なお MV 塩は、紫外光照射下で近藤効果として説明できる挙動を示す (図 2)。このようにバンド絶縁体が光励起によって安定な金属となった要因や伝導電子と局在スピンの相互作用した要因として、冒頭に述べた [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> の形成する弱いながらも等方的な分子間相互作用 (擬三次元的で幅の狭いバンド構造) と、それを分断することなくうまく隙間に入り込んだ Cat<sup>2+</sup> との織りなす結晶構造 (分子配列) が挙げられる。平面  $\pi$  共役系分子同士を用いた電荷移動錯体の光励起状態だからこそ、実現した電子系であるといえる。

**【結論】** 上記の議論を総合すると、これらの特異的な光伝導性および磁性は次のような機構で説明される。紫外領域に集中して現れる多数の電荷移動吸収帯を同時に励起することで、Ni(dmit)<sub>2</sub> の狭い伝導バンドに対し金属的挙動を発現するのに十分な量の正孔を注入し、同時に Cat 上に局在スピンを生成した。BPY や MV など光化学反応性を持ったカチオンでなければこうした電子系が実現しないかどうかは、今後周辺物質も含めて調べていく必要があるが、いずれにせよ、交互積層型錯体の CT 遷移は重要な鍵であろう。つまり従来の光伝導体のない波長選択性などが現れた原因は、単にバンドギャップを超える同一化学種内の光学励起ではなく、CT 遷移に基づく明確なキャリア注入にあると考えられる。

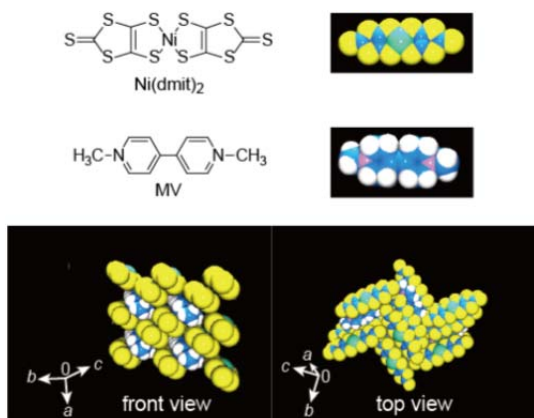


図 1. MV[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の結晶構造

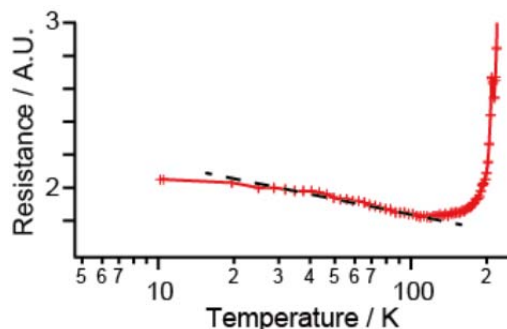


図 2. 紫外光照射下での電気抵抗 (MV 塩)

## 2C14

メスbauer分光法を用いたアルミニウム置換型イプシロン酸化鉄の研究  
(東大院・理<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>) 山田佳奈<sup>1</sup>, 吉清まりえ<sup>1</sup>, 生井飛鳥<sup>1</sup>, 大越慎一<sup>1,2</sup>

### Study of the electronic structure of epsilon-iron oxide by first-principles calculation and molecular orbital calculation

(The Univ. of Tokyo,<sup>1</sup> CREST<sup>2</sup>) Kana Yamada<sup>1</sup>, Marie Yoshikiyo<sup>1</sup>, Asuka Namai<sup>1</sup>, Shin-ichi Ohkoshi<sup>1,2</sup>

【序】当研究室では近年、酸化鉄  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の希少相であるイプシロン酸化鉄( $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )を単相で合成することに初めて成功し、その保磁力が室温で 20 kOe という巨大な値を示すことを見出している(図 1). また、その大きな磁気異方性により、磁性体最高の 182 GHz にゼロ磁場強磁性共鳴吸収を示す[1]. この磁気特性や電磁波吸収特性は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンを他の金属イオン ( $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  など) で置換することにより幅広く制御することができる[1,2]. 例えば  $\text{Al}^{3+}$  を用いた置換体( $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ )では、アルミニウム置換によりゼロ磁場強磁性共鳴周波数が 182 GHz ( $x=0$ )から 112 GHz ( $x=0.40$ )まで大きく変化する. 本研究では、このような金属置換による物性の変化を理解するために、メスbauer分光法によりその置換効果を調べたのでこれを報告する[3].

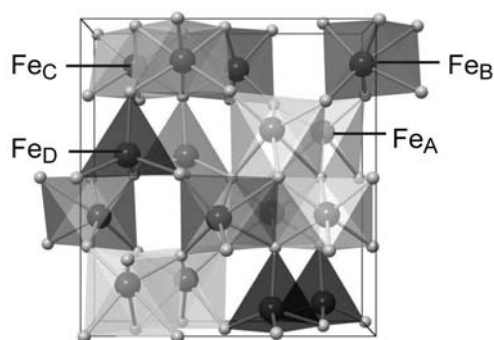


図 1.  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の結晶構造.

【実験】逆ミセル法とゾルゲル法を組み合わせたナノ粒子合成法、あるいはメソポーラスシリカを鋳型に用いた合成法を用いて、 $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  の球状ナノ微粒子(平均粒径 24–54 nm)を得た. 誘導結合プラズマ質量分析計により組成を決定し、粉末 X 線回折(XRD)により結晶構造解析を、透過型電子顕微鏡により形状観察を、超伝導量子干渉計により磁化測定を行った.  $^{57}\text{Fe}$  メスbauer測定は室温で行い、サンプルは無配向の粉末を使用した. 線源には  $^{57}\text{Co/Rh}$  を用いた.

【結果と考察】磁気特性を測定したところ、Al 置換量の増加に伴い、キュリー温度は 500 K ( $x=0$ )から 448 K ( $x=0.40$ )へと減少した. 図 2 に磁化測定により得られた磁化-外部磁場依存性を示す. Al 置換量の増加に伴い、300 K における保磁力は 22.5 kOe ( $x=0$ )から 10.2 kOe ( $x=0.40$ )へと減少し、飽和磁化は  $15 \text{ emu g}^{-1}$  ( $x=0$ )から  $20 \text{ emu g}^{-1}$  ( $x=0.40$ )へと増加した.

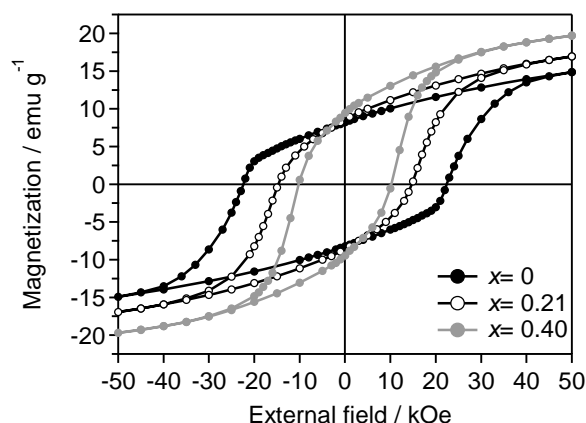


図 2.  $\epsilon\text{-Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  の磁気ヒステリシス.

無置換の  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  について、そのメスバウアースペクトルを図 3a に示す。このメスバウアースペクトルには 4 種類の 6 本に分裂したスペクトル(強度比 3:2:1:1:2:3)が観察された。これは  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の 4 種類の非等価な Fe サイト( $\text{Fe}_A$ ,  $\text{Fe}_B$ ,  $\text{Fe}_C$ ,  $\text{Fe}_D$ )の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンに帰属される。最小二乗法による解析から、 $\text{Fe}_A$ ,  $\text{Fe}_B$ ,  $\text{Fe}_C$ ,  $\text{Fe}_D$  の内部磁場(HS)は、それぞれ 45.3, 46.0, 40.1, 26.6 T であり、異性体シフトは(IS)は 0.35, 0.39, 0.37, 0.19 mm/s, 四極子分裂(QS)は -0.23, -0.22, 0.00, -0.17 mm/s であった。これらのメスバウアーパラメーターは報告値と一致していた[4]。

Al 置換型  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  については、Al 置換量の増加に伴って、D サイトの  $\text{Fe}^{3+}$  による吸収強度が減少していった(図 3b,c)。これは、 $\text{Al}^{3+}$  イオンが四配位サイトである  $\text{Fe}_D$  を選択的に置換していくことを示しており、結晶構造解析結果とも一致した。また、各 Fe サイトの内部磁場は金属置換量の増加に伴い減少した。例えば、A サイトの内部磁場は、 $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の 45 T から  $\epsilon$ - $\text{Al}_{0.30}\text{Fe}_{1.70}\text{O}_3$  の 42 T まで減少しており、他のサイトについても同様な傾向を示した。また、金属置換に伴うスペクトルのブロード化も見られた。内部磁場の減少は、D サイトの  $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{Al}^{3+}$  が置換することにより、 $\text{Fe-O-Fe}$  間の超交換相互作用のパスが減少するためであると考えられる。また、ピークがブロード化している理由として、Fe サイトによって最近接の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの存在量に分布があることが挙げられ、複数の 6 本磁気分裂スペクトルが重ね合わさることによりブロード化したスペクトルになると理解できる。

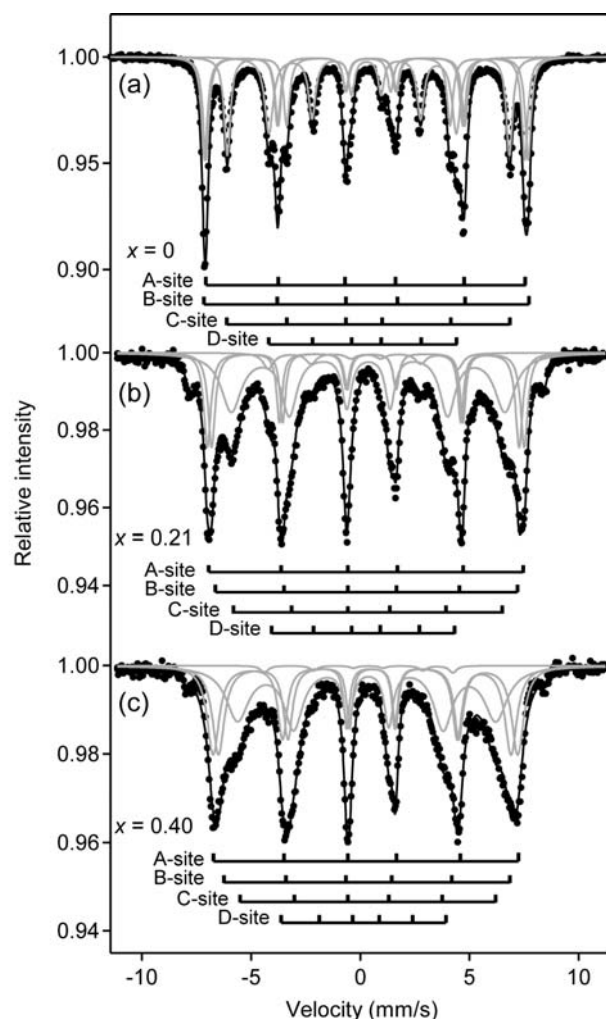


図 3.  $\epsilon$ - $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  メスバウアースペクトル。(a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.21$ , (c)  $x = 0.40$ .

- [1] A. Namai, S. Sakurai, M. Nakajima, T. Suemoto, K. Matsumoto, M. Goto, S. Sasaki, and S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 1170 (2009).
- [2] S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, S. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 8392 (2007).
- [3] K. Yamada, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi, *Hyperfine Interact.*, 205, 117 (2012).
- [4] J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai, and S. Ohkoshi, *Chem. Mater.*, 22, 6483 (2010)



第一原理計算及び分子軌道計算によるイプシロン酸化鉄の電子構造の解明  
(東大院・理<sup>1</sup>、CREST<sup>2</sup>) 吉清まりえ<sup>1</sup>, 山田佳奈<sup>1</sup>, 生井飛鳥<sup>1</sup>, 大越慎一<sup>1,2</sup>

Study of the electronic structure of epsilon-iron oxide by first-principles calculation  
and molecular orbital calculation

(The Univ. of Tokyo,<sup>1</sup> CREST<sup>2</sup>) Marie Yoshikiyo<sup>1</sup>, Kana Yamada<sup>1</sup>, Asuka Namai<sup>1</sup>,  
Shin-ichi Ohkoshi<sup>1,2</sup>

【序】酸化鉄  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  には四種類の相( $\alpha$ 相、 $\gamma$ 相、 $\beta$ 相、 $\varepsilon$ 相)が知られている[1]。その中のイプシロン酸化鉄( $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )は希少な相であるが、近年、室温で 20 kOe という金属酸化物では最大の保磁力を示すことが見出された。 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の巨大保磁力が見出されるまでは、酸化物として最大の保磁力は  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  の 6 kOe であり、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の保磁力はその 3 倍を上回っている。 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  はその非常に強い磁気異方性により、182 GHz という高周波領域においてゼロ磁場強磁性共鳴による電磁波吸収を示す。また、100 K 付近においてスピン再配列現象を示すこともわかっている。しかし、その強い磁気異方性の起源は明らかにされていなかった。本研究では、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の電子状態を理論計算により初めて検討し、その磁気異方性の起源について解明を進めたので、報告する[2]。

【計算】第一原理計算(周期構造計算)と分子軌道計算(クラスター計算)の二種類の理論計算をおこなった。第一原理計算では、Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP)を用いて、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の結晶構造(図 1)をもとに固体状態の計算を行った。なお、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は磁性体であるため、スピンを考慮した条件を用いた。一方、分子軌道計算では Discrete-Variational (DV)-X $\alpha$  を用い、四種類ある Fe サイト( $\text{Fe}_A$ 、 $\text{Fe}_B$ 、 $\text{Fe}_C$ 、 $\text{Fe}_D$ )のそれぞれについて、その配位環境を考慮した計算を行った。六配位の  $\text{Fe}_A$ 、 $\text{Fe}_B$ 、 $\text{Fe}_C$  については  $\text{FeO}_6$  クラスタとして、四配位の  $\text{Fe}_D$  については  $\text{FeO}_4$  クラスタとして取り出し、その分子軌道を調べた。

【結果と考察】第一原理計算から得られた状態密度では、 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の価電子帯が酸素の 2p、伝導帯が鉄の 3d となっており、Fe3d バンドが大きく分裂した電荷移動型の絶縁体であ

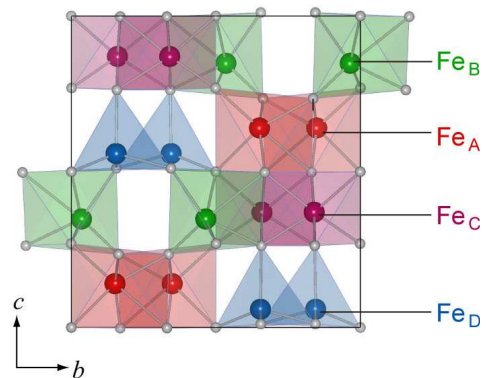


図 1.  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の結晶構造。

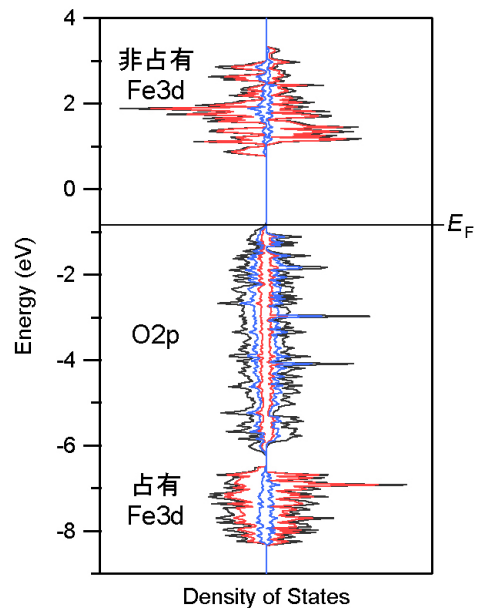


図 2. 第一原理計算により得られた  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の状態密度図。

ることが明らかになった(図2)。バンドギャップは約 1.6 eV であり、バンド分散図からは、間接遷移型のギャップであることが示唆された(図3)。また、スピン状態を調べるために、様々なスピン配置での計算を行った。その結果、 $(\text{Fe}_A, \text{Fe}_B, \text{Fe}_C, \text{Fe}_D) = (\beta, \alpha, \alpha, \beta)$  というフェリ磁性のスピン配置が最もエネルギー的に安定であり、これまでに報告されている結果とも一致した[3]。

ここで、磁気軌道を形成している Fe3d バンドに着目し、その電荷密度分布を調べた。その結果、Fe3d と O2p との間に強い混成が観察された(図4 上、左下)。一方、各 Fe サイト周りの配位環境を考慮した分子軌道計算からも Fe イオンと O イオンの間に強い混成が見られ(図4 右下)、その混成は Fe イオン周りの歪みが大きいほど強くなっていることが分かった。配位構造が大きく歪んだ Fe<sub>B</sub> サイトで最も強く混成しており、Fe の軌道に対して約 20% も O の寄与があった。

通常、Fe イオンの電子配置は半閉殻の Fe<sup>3+</sup>(d<sup>5</sup>) であり、軌道角運動量  $L$  はゼロである。しかし、第一原理計算及び分子軌道計算の双方から観察された Fe3d と O2p 間の混成により O イオンから Fe イオンへの電荷移動が誘起され、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の Fe イオンの電子配置は  $d^{5+q}$  ( $q$  は移動した部分電荷) となっていることが推測される。したがって、O イオンから Fe イオンへの電荷移動により  $L$  が生じることで、スピン-軌道相互作用を通じて磁気異方性が誘起され、それが  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が示す巨大保磁力の起源の一つであることが示唆された。

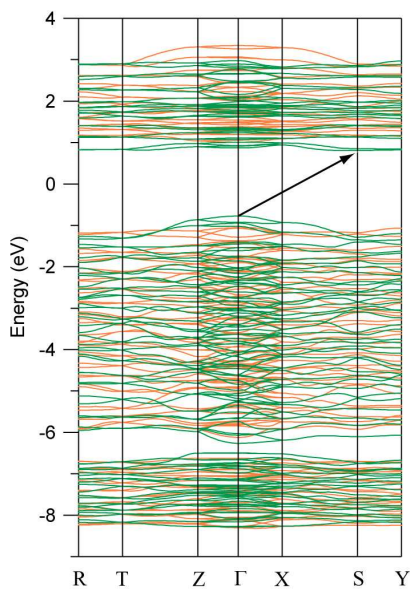


図3.  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のバンド分散図。  
3つのバンドはそれぞれ下から  
占有 Fe3d、O2p、非占有 Fe3d。

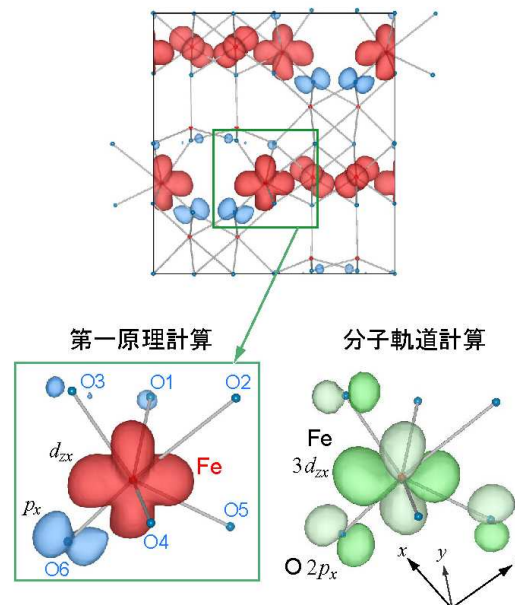


図4. 第一原理計算により得られた  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の電荷密度分布および分子軌道計算から得られた Fe サイト周りの分子軌道。

- [1] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 18299 (2009).  
 [2] M. Yoshikiyo, K. Yamada, A. Namai, S. Ohkoshi, *J. Phys. Chem. C.*, 116, 8688 (2012).  
 [3] J. Tucek, S. Ohkoshi, R. Zboril, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 253108 (2011).

## 単分子磁石を目指したニトロキシドラジカル-ランタノイド錯体の 磁性の解明

(電通大院先進理工<sup>1</sup>, 東大院総合<sup>2</sup>, 東北大金研<sup>3</sup>) 村上 里奈<sup>1</sup>, 岡澤 厚<sup>2</sup>, 吉居 俊輔<sup>3</sup>, Michael L. Baker<sup>3</sup>, 野尻 浩之<sup>3</sup>, 石田 尚行<sup>1</sup>

### Magnetic and EPR Studies on Nitroxide Radical-Lanthanoid-Based Single-Molecule Magnets

(The University of Electro-Communications<sup>1</sup>, The University of Tokyo<sup>2</sup>, Institute for Materials Research, Tohoku University<sup>3</sup>) Rina Murakami<sup>1</sup>, Atsushi Okazawa<sup>2</sup>, Syunsuke Yoshii<sup>3</sup>, Michael L. Baker<sup>3</sup>, Hiroyuki Nojiri<sup>3</sup>, Takayuki Ishida<sup>1</sup>

#### 【序】

4f 軌道に電子を持つランタノイドイオンは、その大きな磁気異方性のために、高保磁力磁性材料に応用されている。しかし、ランタノイドイオンは他の原子との相互作用が小さいという欠点をもつ。これを改善するために、スピン中心で直接配位結合できる有機ラジカルをランタノイドイオンと組み合わせた。<sup>1)</sup> これにより、大きな磁気異方性と大きな交換相互作用を取り入れることができる。本研究では有機ラジカルとして、広く知られている 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) を用いた。単分子磁石の開発において 2p-3d, 3d-4f 錯体が用いられることが多いが<sup>2, 3)</sup>、今回は TEMPO とランタノイドイオン(Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>) を組み合わせた 2p-4f 錯体を合成し、その単分子磁石性能や、2p-4f 間の磁気的カップリングを調べた。

#### 【実験】

TEMPO を Ln<sup>3+</sup>(hfac)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (Ln = Gd, Tb, Dy) と錯形成させ(図 1(左)), [Ln<sup>3+</sup>(hfac)<sub>3</sub>(TEMPO)<sub>2</sub>] (Ln = Gd, Tb, Dy)を合成した。結晶構造解析結果が図 1(右)である。なお、Gd, Tb, Dy 錯体は全て同形であった。これらの交流磁気測定、磁化測定等を行い、単分子磁石性能を調べた。

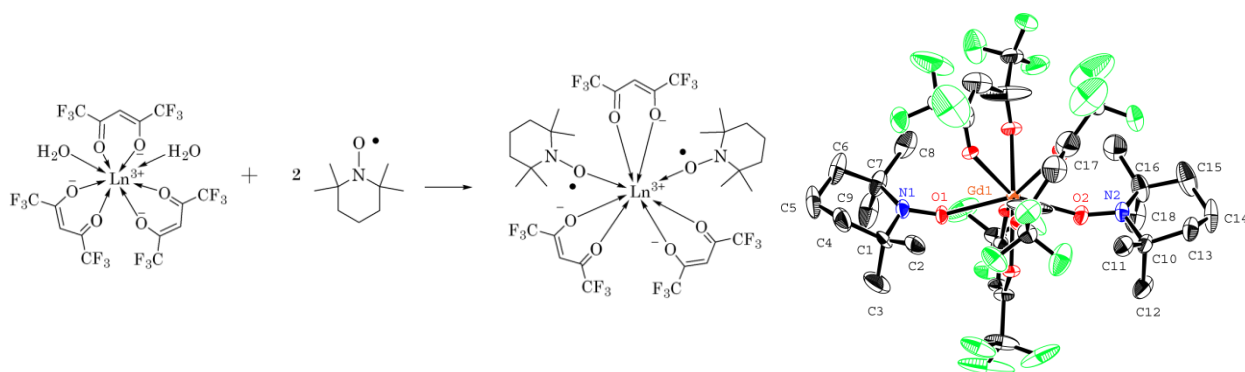


図 1 [Ln<sup>3+</sup>(hfac)<sub>3</sub>(TEMPO)<sub>2</sub>] (Ln = Gd, Tb, Dy)の合成スキーム(左)と  
[Gd<sup>3+</sup>(hfac)<sub>3</sub>(TEMPO)<sub>2</sub>]の結晶構造(右)

#### 【結果と考察】

図 2 は [Ln<sup>3+</sup>(hfac)<sub>3</sub>(TEMPO)<sub>2</sub>](Ln = Tb, Dy) の磁化測定結果である。0.5 K においては、磁気ヒステリシスループは Tb 錯体よりも Dy 錯体の方が顕著である。飽和磁化の値は、反強磁性的カッ

プリングを示唆する。Gd 錯体の SQUID 測定によれば、Gd 錯体においても反強磁性的相互作用が働いていることがわかった。従来から重希土類におけるラジカルとランタノイド間の相互作用は、同符号になることが示唆されており、今回の結果もそれに合致する。

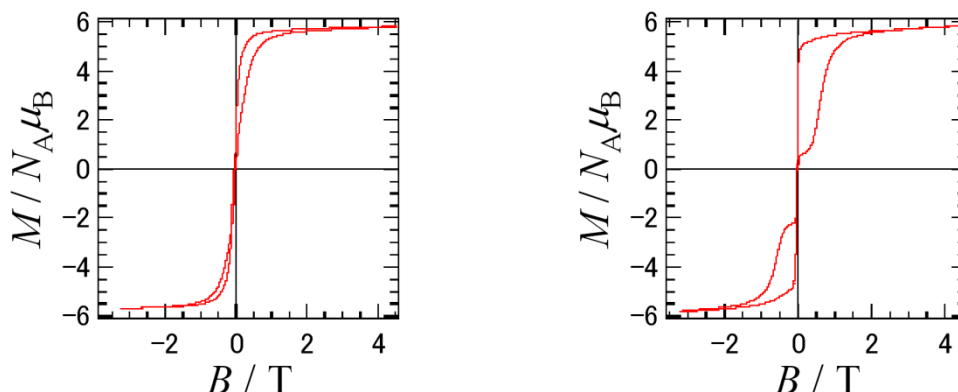


図2 0.5 K, 1.1 T/ms における  $[\text{Ln}^{3+}(\text{hfac})_3(\text{TEMPO})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}$ (左),  $\text{Dy}$ (右)) の磁化曲線

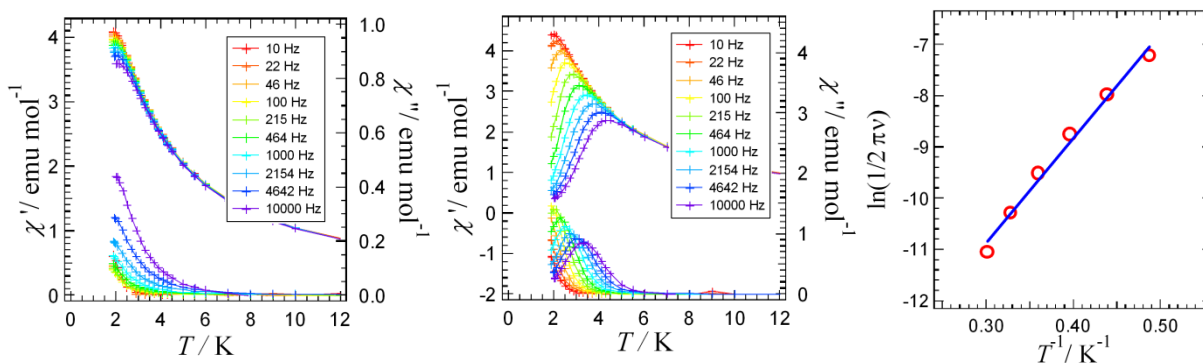


図3  $[\text{Ln}^{3+}(\text{hfac})_3(\text{TEMPO})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}$ (左),  $\text{Dy}$ (中)) の交流磁気測定結果と  $[\text{Dy}^{3+}(\text{hfac})_3(\text{TEMPO})_2]$  の Arrhenius プロット(右)

外部磁場 1000 Oe で Tb 錯体と Dy 錯体の交流磁化率測定を行なったところ、図 3(左、中)のような結果が得られた。この結果から、Dy 錯体については Arrhenius プロットより、エネルギー障壁の大きさと緩和時間が、それぞれ  $\Delta/k_B = 20.4(11) \text{ K}$ ,  $\tau_0 = 4.1 \times 10^{-8} \text{ sec}$  と求められた。また Tb 錯体より Dy 錯体の方が、ブロッキング温度が高いことはヒステリシス測定の結果とよく合う。さらに今後、高周波電子常磁性共鳴 (HF-EPR) 測定を行うことにより、TEMPO とランタノイドイオン間に働く磁気的カップリングの大きさを求め、結晶構造と交換相互作用の関係について検討する。

#### 【参考文献】

- 1) N. Ikegaya et al., *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 82
- 2) F. Mori et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1440.
- 3) R. Watanabe et al., *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 2110.

配位能を有する  $\text{tdapO}_2$  ラジカルアニオンを用いた  
遷移金属錯体の構造と磁性

(名大・物質国際研) 珠玖良昭、水津理恵、阿波賀邦夫

Crystal structures and magnetic properties of radical anion  $\text{tdapO}_2$   
coordinated transition metal complexes

(RCMS, Nagoya Univ.) Yoshiaki Shuku, Rie Suizu, Kunio Awaga

**【序】** 分子性の伝導体・磁性体の歴史は古く、低次元的な物性、超伝導や強磁性など様々な特性が見出されてきた。この中で、ラジカル化合物の対電子は、キャリアとスピンの両面から注目を集め多くの研究がなされており、 $\text{TCNE}^-$ 、 $\text{TCNQ}^-$  や  $\text{DCNQI}^-$  といったラジカルアニオンの塩では、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用と金属イオンへの配位結合により三次元的なネットワーク構造を有するものが多く見つかっている。特に  $\text{TCNE}$  ラジカルアニオンの金属錯体は室温で強磁性体となる  $\text{V} \cdot \text{TCNE}$  [1]をはじめ多くの磁気秩序を示す化合物が報告されており、ラジカルアニオン化合物が分子磁性体を構築するうえで有用なビルディングブロックであることを示している。そこで、我々は配位能を有する新規電子アクセプター分子[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline 1,1-dioxide ( $\text{tdapO}_2$ ) を設計した (図 1 a)。CV から  $\text{tdapO}_2$  は良好なアクセプター性を有することが (図 1 b)、溶液の EPR 測定から還元種は分子全体に非局在化した対電子を有することが分かっている。また、アルカリ金属イオンおよびアンモニウムイオンをカウンターカチオンとするラジカルアニオン塩の単結晶も得られており、これらの塩では $\pi$ スタックに加え、フェナントロリンとチアジアゾールジオキソド両部位における配位結合および水素結合によって多次元的な結晶構造が形成されることを明らかにした[2]。本講演では、 $\text{tdapO}_2$  ラジカルアニオンを配位子とした遷移金属錯体の構造と磁性について報告する。

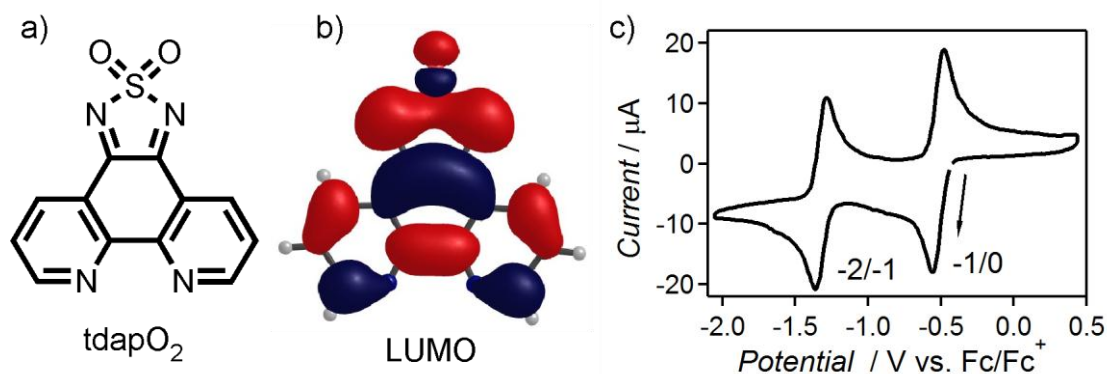


図 1、(a)  $\text{tdapO}_2$  の分子構造。(b)  $\text{tdapO}_2$  の LUMO。(c) 1 mM  $\text{tdapO}_2$  のアセトニトリル溶液 (100 mM TBA  $\text{ClO}_4$  を含む) のサイクリックボルタモグラム

【実験】本研究では、0 価の遷移金属による  $\text{tdapO}_2$  の還元を試みた。H 字型のガラスセルを用いて、中性の  $\text{tdapO}_2$  と単体金属 (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) を溶媒中で徐々に反応させることにより遷移金属錯体の単結晶の育成に成功した。また、これらの錯体の単結晶 X 線構造解析および磁気測定を行った。

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析の結果、得られた単結晶は  $[\text{M}(\text{tdapO}_2)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) であり、中心金属の異なるすべての錯体において同じ構造であることが分かった。例として図 2 に Mn 錯体の分子構造を示す。結晶中には、錯体および溶媒分子しか含まれておらず、錯体は電気的に中性であった。錯体は二重回転軸を有しており、遷移金属イオンには結晶学的に等価な二分子の  $\text{tdapO}_2$  (**1** および **1'**) とそれらとは独立な一分子の  $\text{tdapO}_2$  (**2**) が配位しており、**1** と **2** のチアジアゾール環の結合長に顕著な差が見られた。現在までに得られているすべてのラジカルアニオン塩の単結晶構造において、中性の  $\text{tdapO}_2$  の反結合性の軌道 (図 1 b) に一電子入ることを反映した顕著な結合長の変化 (~4%) が見られている[2]。これと同様にして錯体の  $\text{tdapO}_2$  の価数を見積もったところ、二分子 (**1** および **1'**) がラジカルアニオン、もう一分子 (**2**) が中性と、錯体上で電荷が局在していることが分かった。さらに、銅錯体における特徴的なヤーンテラー歪みをはじめとして、金属-窒素間の配位結合長も二価の無置換フェナントロリン錯体のものとよい一致が見られたことから、結晶構造解析を行った 123 K において、錯体が  $[\text{M}^{2+}(\text{tdapO}_2^{\cdot-})_2(\text{tdapO}_2^0)]$  であることを明らかにした。このことから、合成に用いた単体金属は、金属源としてだけでなく還元剤としても働いていることが確かめられた。当日は、ラジカルアニオン配位子を有する遷移金属錯体の構造と磁性について詳細に報告する。

[1] J. M. Manriquez, G. T. Tee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science*, **252**, 1415-1417 (1993).

[2] Y. Shuku, R. Suizu, K. Awaga, *Inorg. Chem.*, **50**, 11859-11861 (2011).

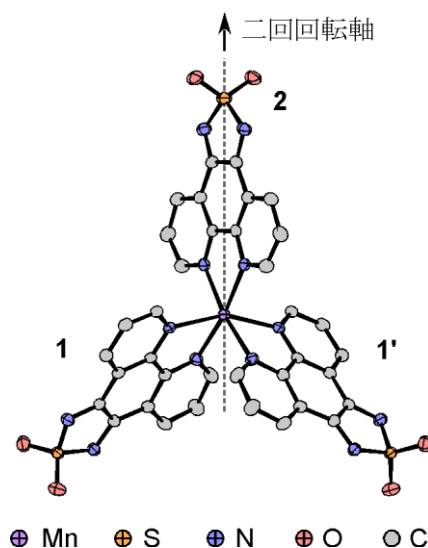


図 2、 $[\text{Mn}(\text{tdapO}_2)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の分子構造

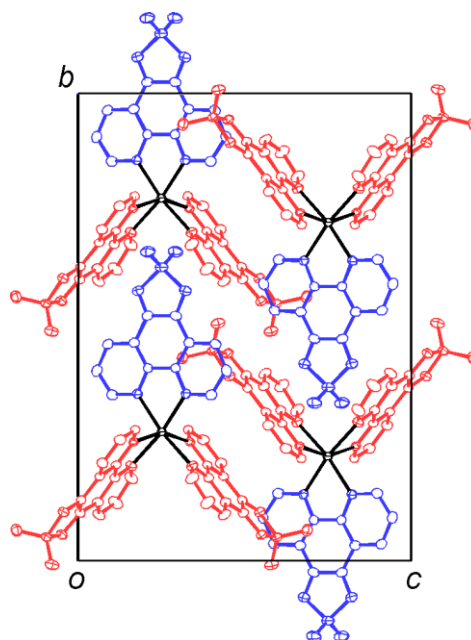


図 3、 $[\text{Mn}(\text{tdapO}_2)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造 (青: 中性  $\text{tdapO}_2$ 、赤: ラジカルアニオン  $\text{tdapO}_2$ )

Cu(II)-CO<sub>3</sub> スピンラダー錯体の物性評価

(広島大院理<sup>1</sup>・広島大 IAMR<sup>2</sup>) 中野 佑紀<sup>1</sup>・張 笑<sup>1</sup>・西原 禎文<sup>1,2</sup>・秋田 素子<sup>1</sup>・井上 克也<sup>1,2</sup>

Physical Properties of Cu(II)-CO<sub>3</sub> Spin Ladder Complexes

(Department of Chemistry, Hiroshima University<sup>1</sup>; Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University<sup>2</sup>) Yuki Nakano<sup>1</sup>, Zhang Xiao<sup>1</sup>, Sadafumi Nishihara<sup>1,2</sup>, Motoko Akita<sup>1</sup>, Katsuya Inoue<sup>1,2</sup>

## 【序】

スピン  $S = 1/2$  を等間隔に配列させた一次元ハイゼンベルグ反強磁性鎖の物性は、既に理論的、実験的に解明されている。一方、この一次元反強磁性鎖を複数本並べた梯子型格子モデルのことをスピンラダーと呼び、近年興味深い物性が報告されている。特に偶数鎖の反強磁性スピンラダーについては、その物性が高温超伝導体の母体と類似していることから、キャリアドーピングによる超伝導相の発現が理論的に指摘されている。

このようなスピンラダー物質において、ラダーレグ方向の磁気交換相互作用  $J$  とラダーラング方向の磁気交換相互作用  $J'$  の比は非常に重要である(図 1.(a))。この系において、二種の磁気交換相互作用の比( $J'/J$ ) が 1 に近く、かつラダー間の相互作用が少ないほど理想的なスピンラダーであるとされるが、このような例は現在までにほとんど報告されていない。

そこで我々は、理想的なスピンラダー構造作製を目指して Cu(II)-CO<sub>3</sub> からなるスピンラダー化合物に着目した。本研究では図 1.(b)に示す 2 種類の Cu(II)-CO<sub>3</sub> 系スピンラダー化合物 A; Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>(ClO<sub>4</sub>) と B; Cu<sub>4</sub>(bpp)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> の作製に成功したので、その構造と物性について報告する。

## 【実験】

化合物 A は Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O をアンモニア水溶液(20%)に溶解させ、蒸発させることで青色結晶を得た。同様に化合物 B も CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub> と 1,3-bis(4-pyridyl)propane (以下 bpp と示す)をアンモニア水溶液(20%)に溶解させ、蒸発させることで、青色結晶を得た。これらの単結晶 X 線構造解析の結果

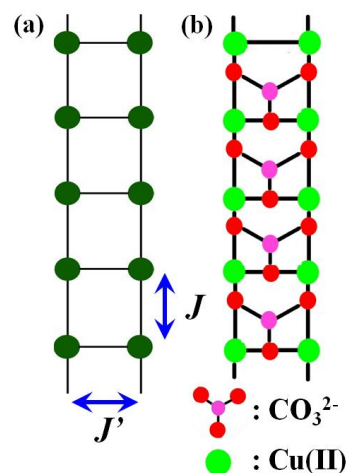


図 1.

(a) スピンラダーモデル  
(b) Cu(II)-CO<sub>3</sub> ラダーモデル

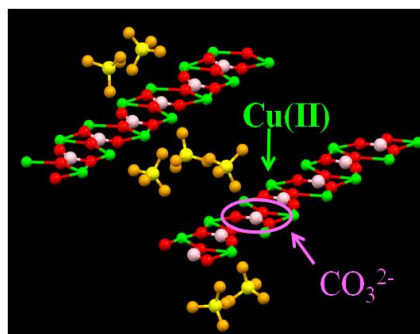


図 2. 化合物 A の結晶構造

を図 2,3 に示す。

化合物 A の空間群は  $Cmc_21$  であり、結晶内で 2 つの  $Cu(II)$  と 1 つの  $CO_3^{2-}$  が交互に配列したラダー構造を形成していた。また、ラダー間には  $ClO_4^-$  が存在した(図 2)。化合物 B も同様に  $Cu(II)$  と  $CO_3^{2-}$  が交互に配列したラダー構造を形成しており、その空間群は  $P2_12_12$  であった。また、ラダー間は  $bpp$  によって架橋されていた(図 3)。

#### 【結果と考察】

次に磁気的性質の解明のため化合物 A, B において、SQUID 磁束計による磁化率の温度依存測定を行った。その結果を以下の図 4, 5 に示す。化合物 A の磁化率挙動は、高温から低温にかけて緩やかに上昇し、3.5 K 付近から急激な減少を示した。このことから、化合物 A は反強磁性的な相互作用を有することが明らかになった。さらにこの曲線を一次元 Alternating chain モデルで再現したところ、よい一致を示し、その時  $J_1/k_B = -8.5$  K,  $J_2/k_B = -5.1$  K と見積もられた。

一方、化合物 B の磁化率挙動も同様に、高温から低温にかけて緩やかに上昇し、200 K 付近から指数関数的に減少していた。このことから、この化合物は反強磁性的な磁気挙動を示すことが明らかになった。この曲線をスピンラダーの理論式で再現をしたところ、ラダーラング方向の相互作用が  $J/k_B = -327$  K, ラダーレグ方向の相互作用が  $J/k_B = -19$  K と見積もられた。また、このときに用いたキュリー定数の値は、ESR 測定の結果より算出した ( $g = 2.015$ )。この結果、化合物 B はラダー間の相互作用が極めて小さいスピンラダーであることが明らかになった。

当日は、高压条件下における磁化率測定の結果とあわせて報告する。

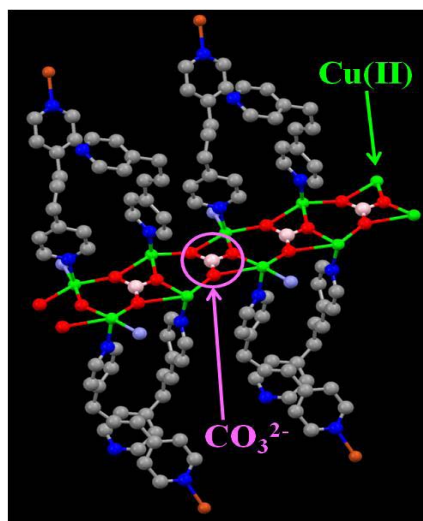


図 3. 化合物 B の結晶構造

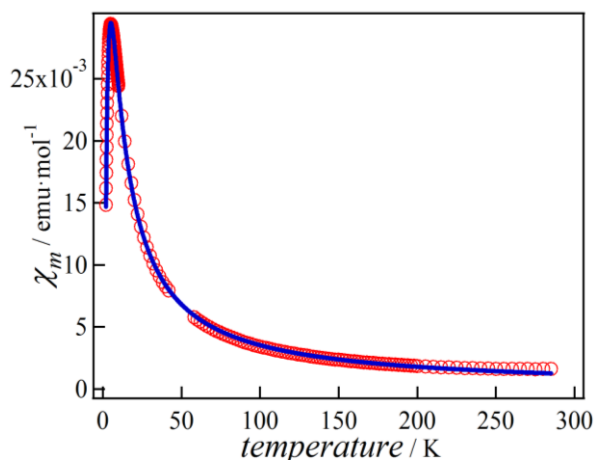


図 4. 化合物 A の磁化率測定結果。

実線はフィッティング曲線。

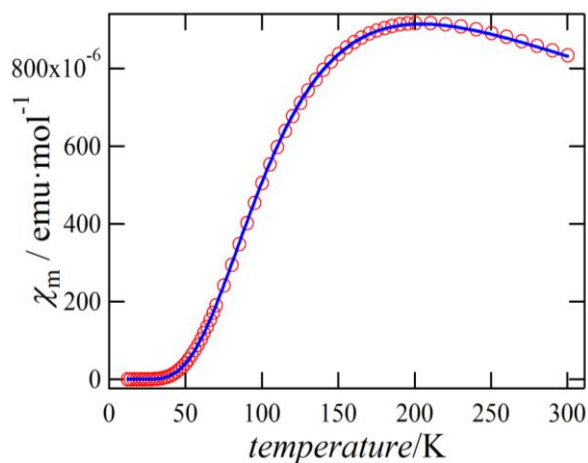


図 5. 化合物 B の磁化率測定結果。

実線はフィッティング曲線。



## 固体電気化学反応を利用したプルシアンブルー類似体の新規磁性開拓

(名大物国センター<sup>1</sup>、CREST<sup>2</sup>、名大院理<sup>3</sup>)

山田 哲也<sup>1,2</sup>、守田 貫太郎<sup>3</sup>、吉川 浩史<sup>3</sup>、阿波賀 邦夫<sup>1,2</sup>

Magnetic properties of Prussian blue analogues induced by solid-state electrochemistry

(RCMS, Nagoya Univ.<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>, Graduate School of Science, Nagoya Univ.<sup>3</sup>)

Tetsuya Yamada<sup>1,2</sup>, Kantaro Morita<sup>3</sup>, Hirofumi Yoshikawa<sup>3</sup>, Kunio Awaga<sup>1,2</sup>

【はじめに】固体電気化学反応は金属錯体化学種の酸化還元状態及び、スピン状態を操作する1つの手法であり、例えば、分子クラスター(多核金属錯体)を正極活物質とするリチウム二次電池では、その放電過程において、溶液中での電気化学反応とは異なる超還元状態が生成することを我々は見出してきた[1]。このことは、一般的に固体電気化学反応を利用して金属錯体の特殊な酸化還元状態、及びそれに由来する新しい磁気特性の開拓が可能であることを意味する。そ

ここで本研究では、従来熱や光といった外部刺激による様々な磁性が研究されてきたプルシアンブルー類似体(PBA)を対象とし、図1に示す $\text{Cr(II)}_{3-x}\text{Cr(III)}_x[\text{Cr(III)(CN)}_6]_2\text{Cl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の組成を有するPBAを用いて固体電気化学による磁性変化を検討した。以後、この物質をCr(II,III)-PBAと略する。

このCr(II,III)-PBAのAサイトはCr(II)( $S=2$ 、高スピン)、BサイトはCr(III)( $S=3/2$ 、低スピン)であり、AサイトにわずかなCr(III)の存在が考えられる。また、約220 Kの高温でフェリ磁性転移を示すことから、このPBAに固体電気化学反応を適用することでA、B両サイトでCr(III)からCr(II)への価数変化が起こり、高い温度領域で磁気転移温度( $T_c$ )を変化させることができる可能性が考えられた。ここではこの固体電気化学反応中の磁性変化を見るため、反応途中状態の制御と観測が可能な*in situ*磁気測定システムを新たに立ち上げ、この磁気特性の変化を追跡したので報告する。

【実験】Cr(II,III)-PBAは $\text{Cr(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{K}_3[\text{Cr(III)(CN)}_6]$ を不活性雰囲気下で混合することにより合成した。同定はIR、EDX及び粉末X線回折(PXRD)測定により行った。次に*in situ*での固体電気化学反応中の磁気特性を調べるため、図2のようなシステムを立ち上げた。すなわち、磁気測定装置(SQUID)内で固体電気化学反応を起こすため、狭いサンプルスペースに入る特殊な石英製の微小電池セルを作製し、これを用いてPBAを正極活物質とするリチウム二次電池を作製した。この電池を直接SQUID装置に挿入し、室温で充放電を行い、ある電圧に達したところで、磁化の温度依存性及び磁場依存性を調べた。

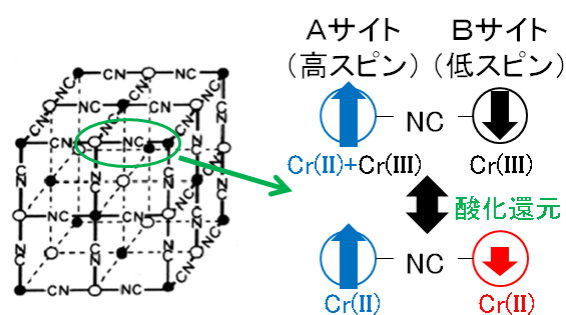


図1 Cr(II,III)-PBAの構造と酸化還元に伴う価数及びスピン変化

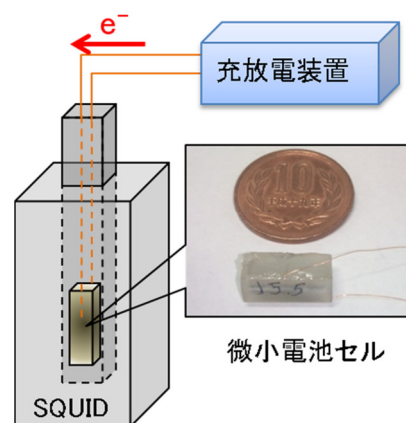


図2 *In situ* 磁気測定システムと電池セル

**【結果と考察】** 図3は Cr(II,III)-PBA を正極とするリチウム二次電池の放電曲線であり、電圧変化を還元電子数に対してプロットしたものである。これより、2.5-1.7V の電圧領域で、 $\text{Cr(II)}_{3-x}\text{Cr(III)}_x[\text{Cr(III)(CN)}_6]_2$  の組成式あたり約2電子の還元が起きていることが分かった。これは Cr(II,III)-PBA において Cr(III)が全て Cr(II)に変化したときに予想される2電子程度の還元非常に近い値である。

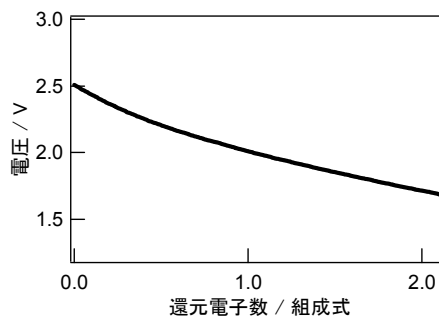


図3 Cr(II,III)-PBA の放電曲線

図4は放電過程における、様々な電圧での Cr(II,III)-PBA を含む正極について 10 kOe の磁場下で磁化の温度依存性を *in situ* 測定した結果である。ここで  $T_c$  を

Arrott plot による解析から見積もり、その電圧依存性を図4右上に示す。まず、3.5 V の磁気挙動は Cr(II,III)-PBA そのものと同じで、220 K 以下でフェリ磁性への磁気転移に由来する磁化の立ち上がりが見られた。次に、電圧を下げる過程で、2.5 V まではほとんど磁気挙動に変化は見られなかったが、2.2 V では  $T_c$  の一時的上昇(矢印①)、その後 1.7 V へ電圧を下げるに伴い  $T_c$  の 170 K への段階的な減少(矢印②)が見られた。

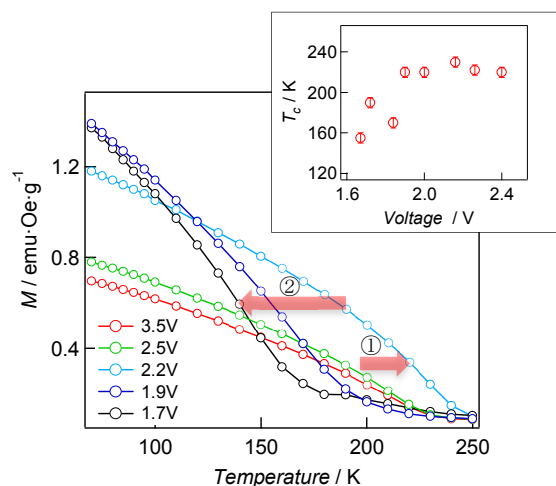


図4 磁化の温度依存性。右上図;  $T_c$  の電圧依存性

図5は 3.5, 2.2, 1.7 V のサンプルに関する 2 K での正極の磁化曲線である。3.5 V ではフェリ磁性に由来する 150 Oe ほどの保磁力が見られた。電圧を下げていくと、2.2 V 以下で磁化、保磁力がともに増大し、1.7 V では 800 Oe 以上と、元の状態に比べ5倍以上の保磁力が観測された。保磁力変化の電圧領域は図4の  $T_c$  変化の領域と一致している。

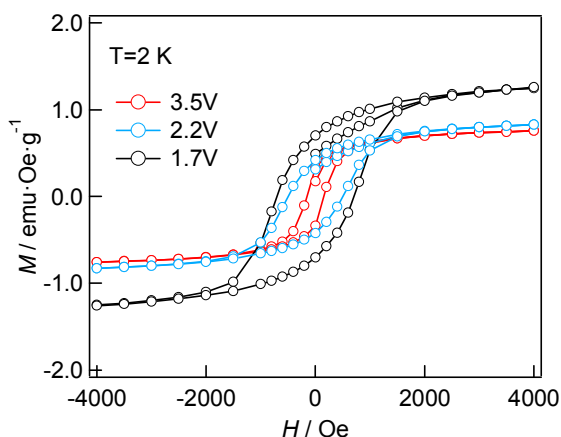


図5 各電圧での磁化曲線

このような 2.2 V 以下で見られる磁性変化について、PXRD 測定からは PBA の構造変化が見られないため、次のような価数変化によるものと考えられる。分子場理論による  $T_c$  とスピン数との関連性、及び Cr イオンの酸化還元電位を参考にすると、電圧が下がるにつれ、まず A サイトのわずかな Cr(III)(S=3/2)が Cr(II)(S=2、高スピン)へ変化することで  $T_c$  が一時的に上昇し、その後更に電圧を下げることで B サイトの Cr(III)(S=3/2)が Cr(II)(S=1、低スピン)へ変化し、 $T_c$  が段階的に減少すると考えることができる。最終的に 1.7 V で得られた約 170 K の  $T_c$  は Cr(III)が全て Cr(II)に変化したときの理論値と一致している。

**【まとめ】** 本研究ではプルシアンブルー類似体 Cr(II,III)-PBA の固体電気化学反応による磁性変化を *in situ* 磁気測定システムを用いて観測することで、この物質の  $T_c$  や保磁力を変化させることに成功した。本研究で見られた磁性変化は従来の外部刺激によっては得られないものであり、固体電気化学反応が新規磁性開拓の有効な手段であることを実証できたと言える。