

ヨウ化コリンへのトリヨウ化物イオンのドーピングによる 選択的イオン伝導性とp型熱化学電池の構築

¹九大院工、²九大CMS、³JSTさきがけ
○山田 鉄兵^{1,2,3}、下野 智弥¹、君塚 信夫^{1,2}

Selective Ionic Conductivity of Triiodide in Choline Iodide by Doping and Construction of p-Type Thermocell

○Tepei Yamada,^{1,2,3} Tomoya Shimono,¹ Nobuo Kimizuka^{1,2}

¹ Division of Applied Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Japan

² Center for Molecular Systems, Kyushu University, Japan

³ PRESTO, JST, Japan

【Abstract】 Thermoelectrochemical cell or thermocell is a class of thermoelectric generator that have relatively high Seebeck coefficient. We used solid salt of choline iodide doped with triiodide as an electrolyte of solid-state thermocell. It emerges thermoelectric voltage up to -0.87 mV/K. The sign of the Seebeck coefficient is opposite to that consists of an aqueous solution of iodide/triiodide. Ionic conductivity of $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ is two to three orders of magnitude higher than that without doping, indicating that ionic conductivity of I_3^- is high than that of I^- . This difference on the ionic conductivity could be a key for the thermoelectric conversion in the thermocell.

【序】

熱化学電池は、酸化還元対を含有する電解質から構成される熱電変換素子の一種である。キャリア伝導度が低いことなどの欠点がある一方で、素子あたりの起電力が大きいことや安価な材料で構築できることなどの長所がある。その発電効率 η は、カルノー効率 $\eta_c = \Delta T/T_h$ と比較して $ZT/4$ 程度の理論効率となる。ただし T_h 、 ΔT はそれぞれ高温熱源の温度及び電極間の温度差を表す。近年、 ZT が 10^{-1} を上回る熱化学電池が報告され、注目を集めている。¹

我々はこれまでに、熱化学電池のゼーベック係数を、ホストゲスト化学を利用して向上させることに成功してきた。² 更にポリマーの相転移も利用できることを報告している。更に我々は、熱化学電池の電解質の固体化に取り組んでいる。昨年分子科学討論会では、ヨウ化コリンにヨウ素をドーピングした固体電解質を用いた熱化学電池が構築可能であることを報告した。今年はそのゼーベック係数の発現メカニズムについてより詳細に調べたので報告する。

【実験方法】

ヨウ化コリン (ChI) にヨウ素を 1% 混合したもの ($\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$) を試料として用いた。ヨウ素をドーピングしたサンプルの同定は PXRD および元素分析により行った。得られたサンプルを直径 10 mm、厚さ 1 mm 程度のペレットに加圧成型し、交流インピーダンス法によりサンプルのイオン伝導度を測定した。さらに DSC 測定により相挙動を調べた。 $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ を直径 10 mm、厚さ 10 mm 程度のペレットに加圧成型し、ITO 基板で挟んだ上、上下に温度差を形成することで、熱化学電池の測定を行った。サンプルの温度は、熱電対により測定するとともに、サーモカメラで確認した。電位差および電流-電圧曲線はソースメーター 2401 を用いて測定した。

【結果・考察】

得られたゼーベック係数の測定結果を図 1(a)に示す。図に示すとおり、ゼーベック係数は負の値を取り、約 -0.87 mV/K という値を取った。これは溶液系でのゼーベック係数 ($+0.55$ mV/K、図 1(b)) と逆の符号となった。さらに興味深いことに、図 1 (a)において、 ΔT が 45 Kを超えたあたりで熱起電力の上昇が見られなくなった。これは、高温側の温度が約 90 °Cに達し、柔粘性結晶相に相転移したためであると考えられる。このことから、負のゼーベック係数を示す p 型の熱化学電池として機能するのは、低温相に限られることがわかった。

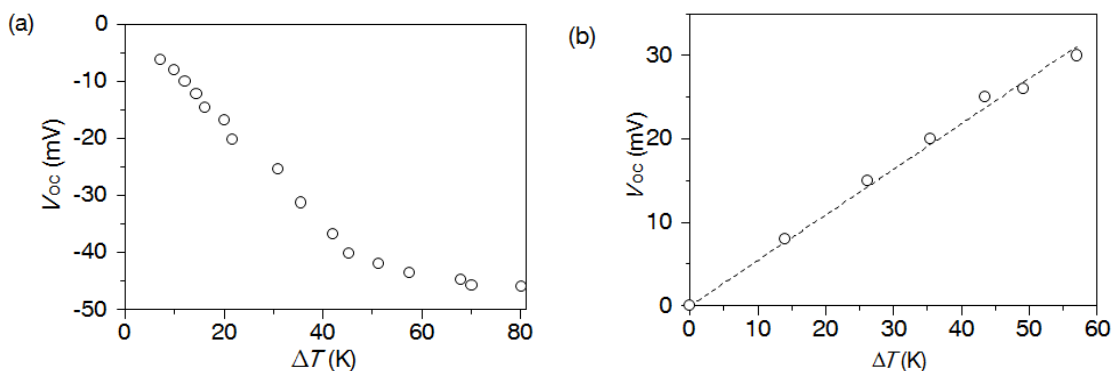


Figure 1. Thermoelectric voltage with applied temperature gradient. (a) Electrolyte: solid $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$. (b) Electrolyte: aqueous solution of ChI (80 mM) and I_2 (2 mM).

イオン伝導度の測定結果を図 2 左に示す。図に示すとおり、 90 °C以下の低温結晶相において、 $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ のイオン伝導度は ChI よりも 2~3 桁程度高いことがわかった。さらに、 90 °Cにおいて ChI のイオン伝導度が 1 桁程度急激に向上するのに対し、 $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ のイオン伝導度は相転移に伴う大きな変化が見られず、両者のイオン伝導度の差が小さくなることがわかった。このことは低温相において、 I_3^- のドーピングにより、 I_3^- イオンのイオン伝導度が高いことを示唆している。 I^- イオンは、イオン結晶の Madelung 場の再安定位置に存在しているため、イオン拡散が極めて遅くなっている一方、 I_3^- は不安定であり、高い伝導度を示す。そのため、両者の熱拡散に大きな差が出ており、濃度勾配が生じることで、図 1 のようなゼーベック効果が見られたと考えられる (図 2 右)。

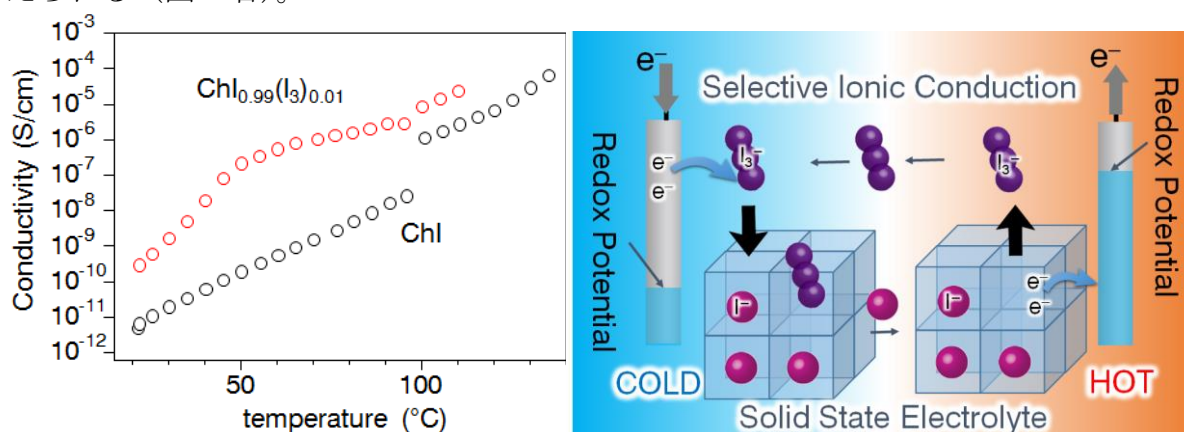


Figure 2. (Left) Ionic conductivity of $\text{ChI}_{0.99}(\text{I}_3)_{0.01}$ and ChI . (Right) Schematic illustration.

【参考文献】

- 1 H. Im, T. Kim, H. Song, J. Choi, J. S. Park, R. Ovalle-Robles, H. D. Yang, K. D. Kihm, R. H. Baughman, H. H. Lee, T. J. Kang and Y. H. Kim, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 10600.
- 2 H. Zhou, T. Yamada and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 10502–10507.

イミダゾールを含む酸塩基複合体中の水素結合構造と プロトン伝導性の理論的解析

¹九大先導研, ²金沢大院・自然, ³金沢大・新学術

○堀 優太¹, 近井 琢磨², 塩田 淑仁¹, 吉澤 一成¹, 井田 朋智², 水野 元博^{2,3}

Theoretical study of hydrogen bond structure and proton conductivity in acidic polymer and imidazole composite material

○Yuta Hori¹, Takuma Chikai², Yoshihito Shiota¹, Kazunari Yoshizawa¹, Tomonori Ida², Motohiro Mizuno^{2,3}

¹ Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ., Japan

² Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ., Japan

³ Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa Univ., Japan

【Abstract】 This work examined the local structures and hydrogen bond energies involving imidazole molecules in poly(vinylphosphonic acid) (PVPA)–imidazole (Im) (PVPA/Im) and alginic acid (AA)–Im (AA/Im) composite materials using theoretical calculations. The results show that Im molecule strongly interact with acidic groups for these composite materials and the values of interaction energies increase as the number of Im molecules increases. The rotational motion of Im undergoes in the segment where only Im are hydrogen bond with each other. The calculation results in the segments depending on the environment of hydrogen bonding show that the events involved in the proton conductive process is the proton transfer process in (1) segment where Im are affected by polymeric acids and (2) segment where Im are affected by an excess proton and the Grotthuss diffusion process with reorientation of Im in (3) segment where only Im are bonded to each other.

【序】 酸性高分子とイミダゾール(Im)の複合体は、無水プロトン伝導物質として注目されており、これまでに様々な複合体が提案されている。その一例としてポリビニルホスホン酸(PVPA)と Im の複合体(PVPA–Im)およびアルギン酸(AA)と Im の複合体(AA–Im)がある。PVPA–Im と AA–Im 中では、Im は高分子に取り込まれており、そのプロトン伝導度は 150°C で $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ^[1], 130°C で $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ^[2]と高い値を示す。

高効率なプロトン伝導物質の開発に向けて、これら複合体中のプロトン伝導機構を知ることは重要である。プロトン伝導機構としては、水素結合ネットワークを介した「プロトン移動」と「水素結合ネットワークの再配向」の過程を含む Grotthuss 機構が提案されており、再配向過程がプロトン伝導の律速だと考えられている。これまでに PVPA–Im 中の固体 NMR 測定が行われており、Im の分子運動がプロトン伝導に関与することがわかっている^[3]。しかし、局所構造に関する知見はなく、プロトン伝導機構の詳細を明らかにする上で Im の水素結合環境を調べることは重要である。

そこで本研究では、量子化学計算により PVPA–Im と AA–Im 複合体中の Im の水素結合構造および水素結合エネルギーを調べることにより、PVPA–Im と AA–Im 中で起こるプロトン伝導機構について考察する。

【計算方法】

PVPA と AA の各単位ユニットを取り出し、様々な水素結合モデルを作成し、構造最適化、会合エネルギー、回転エネルギーの算出を行った。全ての計算は DFT によって行い、Gaussian09 パッケージを用いた。汎関数として CAM-B3LY, 基底関数は aug-cc-pVD(T)Z を用いた。NMR 化学シフト計算には GIAO 法を用いた。

【結果・考察】

種々のモデルに対して構造最適化を行い、 ^{13}C と ^{31}P NMR スペクトルの実験値との比較を行ったところ定性的な一致を示し、Im の水素結合構造を確認することができた。Fig.1 に得られた構造の一部を示す。PVPA/2Im と AA/2Im ではともに、高分子に存在するプロトンが Im に移った構造が安定構造として得られ、複合体中では電荷分離した状態が安定的に存在していることが示唆される。また、過剰プロトン存在下では Im 間の水素結合距離が縮まり、Im 間のプロトン移動のエネルギーバリアが 4.7 kJ/mol であることから、プロトン移動が容易に起こることがわかった。

Figure 1 に各構造に対する会合エネルギー（回転エネルギー）を示す。PVPA/2Im と AA/2Im での会合エネルギーは Im 間の水素結合に比べて 6 倍程度大きく、複合体中では Im は高分子膜周辺に安定的に存在していることがわかった。また、Im 間の会合エネルギーは過剰プロトン存在下では急激に上昇することから、高分子から Im へと移動したプロトンは Im 間との水素結合により安定的に存在することが示唆される。一方、回転エネルギーが最も低いのは、プロトンが存在しない(c)3Im の Im であることがわかった。回転エネルギーが水素結合の切断に相当するためのエネルギーであると考え、複合体中では Im 間の水素結合上での Im の運動が最も起こりやすいことが示唆される。

以上より、酸性高分子と Im の複合体中では、高分子と Im 間の強い水素結合のために高分子から Im へのプロトン移動が起こり、さらに Im 間を介するプロトン移動による伝導が起こっていることが示唆される。また、プロトン伝導に寄与する分子運動は、高分子周辺やプロトンを持つ Im 周辺ではなく、過剰なプロトンを持たない Im 分子鎖内の水素結合上で生じることが予想される。

【参考文献】

- [1] M. Yamada, I. Honma, *Polymer*, **46**, 2986, (2005).
- [2] M. Yamada, I. Honma, *Polymer*, **45**, 8349 (2004).
- [3] M. Mizuno, A. Iwasaki, T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, *Macromolecules*, **47**, 7469, (2014).

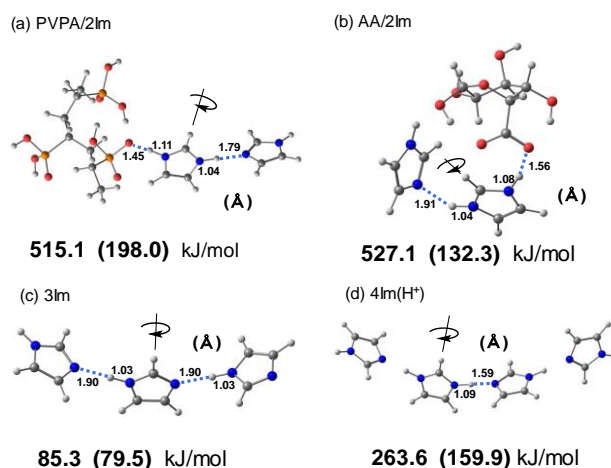


Fig. 1. Optimized geometries of (a) PVPA/2Im, (b) AA/2Im, (c) 3Im, and (d) 4Im(H⁺) models. Association energies and (rotational energy) with respect to pseudo five-rotation axis of Im are also listed. Calculated energy sites are depicted the blue dashed lines.

交流電場を用いた配位高分子錯体におけるプロトン能動輸送の試み

¹北大院総化, ²北大院理

○太田悠基¹, 景山義之², 丸田悟朗², 武田定²

An attempt for realizing an active proton transport with a proton-conductive coordination polymer

○Yuki Ota¹, Yoshiyuki Kageyama², Goro Maruta², Sadamu Takeda²

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 We have attempted realizing an active proton transport with a single crystal of a coordination polymer. According to “Rocking Ratchet”, ions which diffuse thermally in an anisotropic media can be biased into an unidirection with an external periodic force, without an unidirectional external force. We applied AC field to a single crystal of the proton-conductive coordination polymer which has no centrosymmetry, and measured the induced electromotive force between the two ends of a single crystal and its relaxation after stopping AC field. The relaxation seems to appear due to proton diffusion for removing the concentration gradient of proton. To clarify the relaxation behavior, measurements were conducted in various conditions, and results were compared with a diffusion equation.

【序】

自然界の生命活動において、方向性を持った物質の運動・輸送は必要不可欠な現象である。例えば、モータータンパク質であるミオシンによる筋肉の伸縮運動やイオンポンプによる細胞内外のイオン濃度勾配に逆らう方向へのイオンの輸送(能動輸送)等が挙げられる。このような生命活動に特徴的な現象を人工的に実現するための研究が行われ、今までに、実働する人工分子モーターの開発[1]や、コロイド粒子の一方向への輸送[2]が報告されている。しかし、原子やイオンといったより小さな粒子の能動輸送や自律運動については報告されていない。

そこで我々は、プロトンの能動輸送を、結晶中で、かつ力としての方向性を持たない交流電場を用いて、試みた。イオンの長距離輸送が不可能であると考えられる交流電場を用いたプロトンの長距離輸送が可能になれば、物質輸送・分子モーター分野に新しい可能性を与えると考えた。

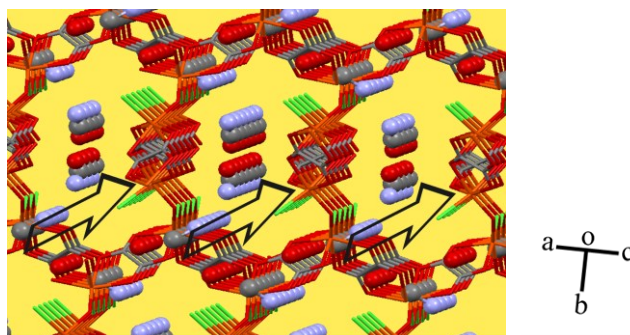


Fig. 1. Crystal structure of **1** (arrows indicate directions of proton channels)

【方法】

配位高分子錯体 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**1**)(Fig. 1)[3]は水とメチルアンモニウムカチオンを介したプロトンチャンネルを有する。この結晶には対称中心が存在しないため、プロトンの移動を束縛するポテンシャルは非対称である。異方的な媒体中の荷電粒子の運動は、周期変化する外場を与えることで、方向性が生じる(Rocking Ratchet)[4]。

そこで、本研究では、**1**の単結晶を調製し、そのチャンネル方向に電極を取り付け、交流電場を印加することで、プロトンの長距離能動輸送を試みた。温度・相対湿度(RH)を一定に保ったチャンバー内で単結晶に交流電場を印加し、印加を止めた後の単結晶両端の電位差の時間変化を測定した。

測定から得られた電位差の緩和曲線を議論するために、拡散方程式および Nernst の式を用いてシミュレーションを行った。

また、プロトン伝導度の温度・RH 依存性も交流インピーダンス法により測定した。

【結果・考察】

温度 33°C、RH64%および 73%の環境で、大きさ 100 mVp-p、周波数 10 Hz の交流電場を 1 分間印加した後の電極間電位差の時間変化を Fig. 2 に示す。時刻 0 で電極間電位差が観測され、時間とともに緩和した。交流電場の印加を止めるまでは、プロトンの濃度勾配に由来する起電力が生じ、その後は濃度勾配を解消するようにプロトンが拡散することで起電力の緩和が観測されたと考えられる。印加直後の電極間電位差の大きさは、RH が大きくなると、劇的に大きくなった。これは、プロトン伝導度が増大したことで長距離のプロトン輸送が起こったことに起因すると考えられる。

この実験から得られた緩和曲線について、荷電粒子間やフレームワーク等との相関をまったく考慮しない単純な拡散方程式と、Nernst の式を元にシミュレーションを行った。その結果、緩和が速い時間領域(図中丸囲い部分)とそれ以降の遅い領域では緩和のメカニズムが異なることが示唆された。

【参考文献】

- [1] T. Ikegami *et al.*, *Angew. Chem. Int Ed*, **55**, 8239-8243, (2016).
- [2] Juliette Rousselet *et al.*, *Nature*, **370**, 446-448, (1994).
- [3] Donatella Armentano *et al.*, *Inorganic Chemistry*, **47**, 3772-3786, (2008).
- [4] R. D. Astumian *et al.*, *Science*, **276**, 917-922, (1997).

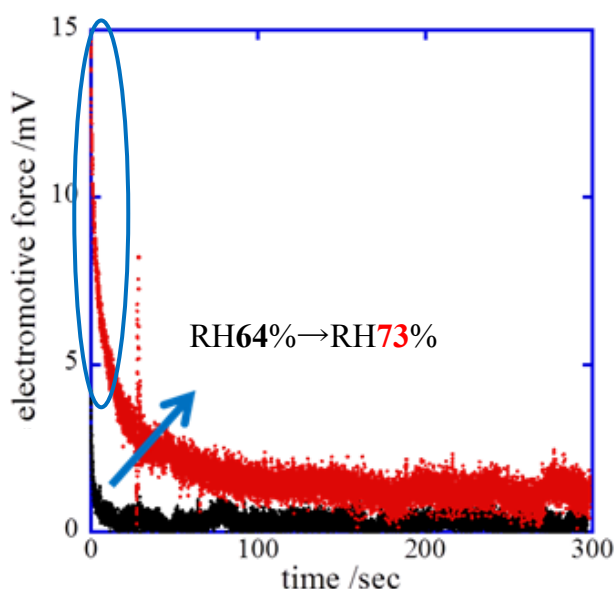


Fig. 2. Relaxation curve of the electromotive force between the two ends of a crystal of **1** (temperature: 33°C, RH: 64% and 73%)

α 相PdHxにおける固溶水素の状態

¹京大院理, ²JSTさきがけ, ³物材機構

○出倉駿¹, 小林浩和^{1,2}, 池田龍一¹, 前里光彦¹,

Loku Singgappulige Rosantha Kumara³, 坂田修身³, 北川宏¹

The state of hydrogen in α -phase PdHx

○Shun Dekura¹, Hirokazu Kobayashi^{1,2}, Ryuichi Ikeda¹, Mitsuhiro Maesato¹,
Loku Singgappulige Rosantha Kumara³, Osami Sakata³, Hiroshi Kitagawa¹

¹ Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

² JST-PRESTO, Japan

³ National Institute for Materials Science, Japan

【Abstract】 Palladium (Pd) is well known to exhibit a first-order phase transition from solid-solution (Pd + H; α) to hydride (Pd-H; β) phases with increasing hydrogen gas pressure.¹ However, there had not been any report about the state of the α -phase hydrogen before our study. On the other hand, the phase transition behavior becomes ambiguous and hydrogen solubility in α phase increases with decreasing the size of Pd down to nanoscale.² The mechanism of this unique hydrogen storage property is still unclear. In this study, we have investigated the state of hydrogen inside bulk and nanosized Pd samples in detail by pressure-adjustable in situ solid-state NMR measurements. In addition, we investigated nano-size effect on the electronic states near Fermi level directly by hard X-ray photo-electron spectroscopy (HAXPES).

【序論】 パラジウム(Pd)は古くから知られる有名な水素吸蔵金属であり、水素圧の上昇とともに α 相と呼ばれる水素固溶相(Pd + H)から β 相と呼ばれる水素化物相(Pd-H)へと一次相転移することが知られている¹。 β 相においてはPdとHは化学結合を形成し水素化物となっているが、 α 相の水素に関してはこれまで殆ど研究されておらず、水素がどのような化学的状態で存在している

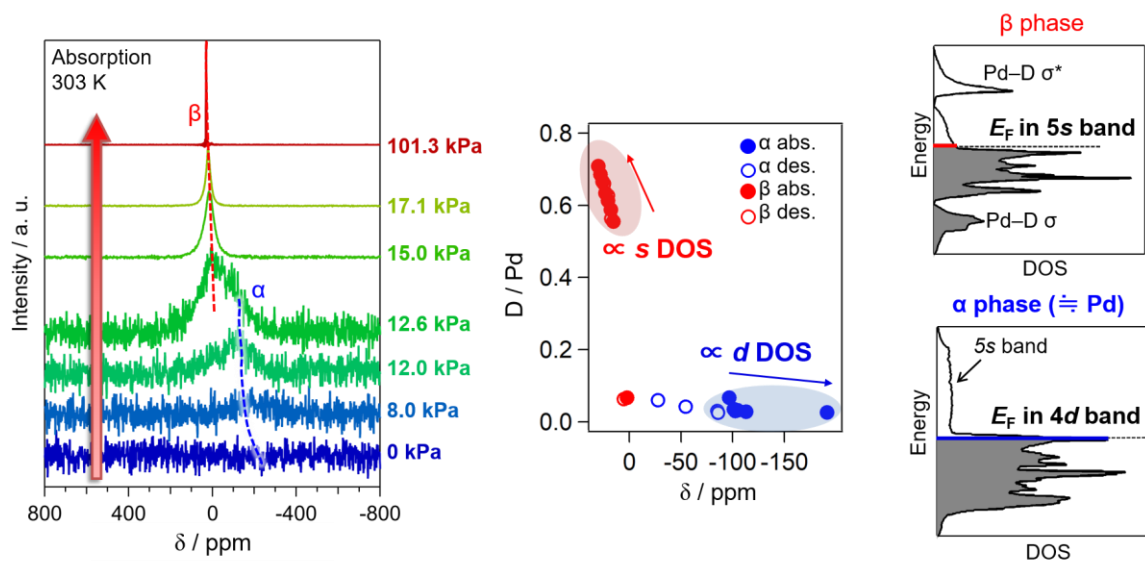


Fig.1 (Left) Deuterium pressure adjustable in situ solid-state ²H NMR spectra on absorption process of bulk Pd. (Center) Deuterium concentration dependence of ²H NMR shift. (Right) Density of states of α and β phases.

のかは明らかになっていない。一方、Pdのサイズをナノスケールまで減少させると、 α 相における水素固溶度の増大や、相転移の不明瞭下、さらには一度吸蔵された水素がPd格子内部に強くトラップされるなど、バルクPdでは見られない特異な振る舞いが報告されている。²しかしながら、その特異な水素吸蔵特性の起源は明らかになっていない。本研究では、水素圧力可変 in situ 固体 NMR 測定および放射光を用いた分光測定を活用し、Pd 結晶中に固溶した水素の電子状態を明らかにすることを目的とした。

【結果・考察】バルク試料として平均 2.4 μm の Pd 粒子を用い、ナノサイズの試料については、異なるサイズの Pd ナノ結晶を液相還元法により合成した。Fig. 1 に示す通り、バルク Pd について重水素圧力可変 in situ 固体 ^2H NMR 測定を行ったところ、 α 相の固溶重水素に由来する広幅な ^2H NMR シグナルが高磁場側へ初めて観測された。先行研究で既に報告されている通り、 β 相ではフェルミ準位が 5s バンドに位置するため、重水素の NMR のシグナルはフェルミ準位近傍の伝導 s 電子によるナイトシフトの影響で低磁場側に観測される。一方、 α 相の固溶重水素の NMR シグナルが高磁場に観測された原因として、 α 相の電子状態が金属 Pd に近い状態であると仮定すると、Pd の d 電子が重水素の s 電子のスピンを空間偏極したためであり、フェルミ準位近傍の d 電子の寄与を反映した結果であると考えられる。このことから、バルクの α 相 PdH_x において固溶水素は β 相とは異なる電子状態であり、Pd の d 電子と主に相互作用していると考えられる。

一方、サイズの異なる Pd ナノ結晶についても同様に重水素圧力可変 in situ 固体 ^2H NMR 測定を行ったところ、Fig. 2 に示す通り、 β 相の NMR シグナルはサイズ依存性を示さなかったが、 α 相の NMR シグナルは Pd のサイズ減少とともに低磁場側に現れることが明らかになった。これは、Pd のサイズ減少とともにフェルミ準位の d 電子の寄与が小さくなることを示唆しており、サイズの減少とともに Pd の d バンドが充満し、フェルミ準位が d バンドから s バンド側へとシフトしていると考えられる。放射光を用いた硬 X 線光電子分光測定によって価電子帯の電子状態を調べたところ、Pd のサイズ減少とともに d バンド重心が深くなり、フェルミ準位における d 電子由来の状態密度が小さくなっていることが明らかになった。これは NMR 測定結果の解釈を強く裏付ける結果である。

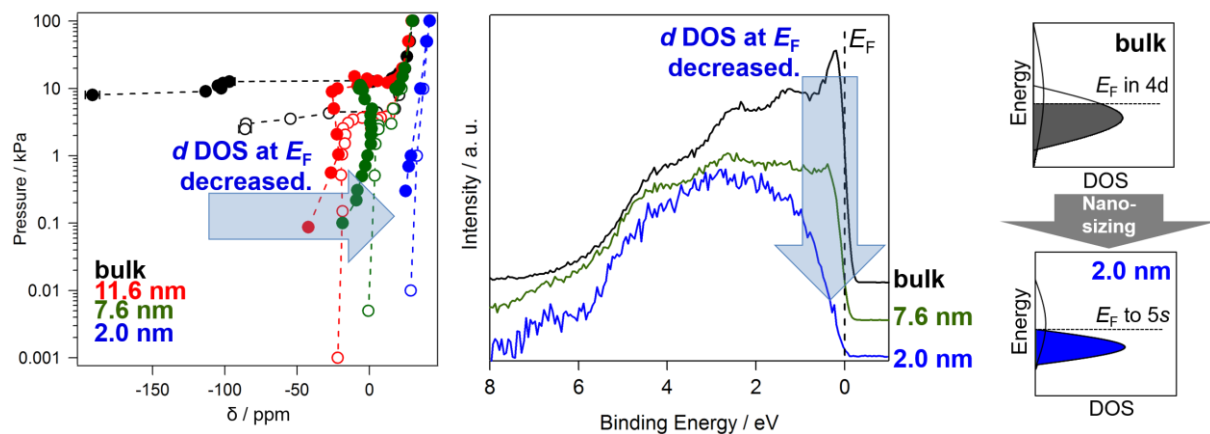


Fig.2 (Left) Deuterium gas pressure dependence of ^2H NMR shift of deuterium inside different size of Pd. (Center) Hard X-ray photo-electron spectra at valence band region. (Right) Schematic picture of the nano-size effect on electronic state of Pd.

【参考文献】

- [1] H. Frieske, E. Wicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1973**, 77, 48.
- [2] M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, M. Takata, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 3294

プロトン移動とスピントスオーバーが協奏する鉄(II)錯体の開発

(¹九大先導研) ○中西 匠¹, 佐藤 治¹

Development of Spin Crossover Iron(II) Complexes Exhibiting Proton Transfer

○Takumi Nakanishi¹ and Osamu Sato¹

¹Institution for Materials Chemistry and Engineering, The University of Kyushu, Japan

【Abstract】

The synergetic effect between proton dynamics and variable phenomena such as charge transfer and change of electron distribution in solid state has been utilized to develop functional materials based on photochromism, electronic conductivity, and ferroelectricity. This study aims to design new metal complexes exhibiting the synergetic effect between proton transfer and spin transition for developing new functions such as spin state control through the proton transfer induced by an electric field.

New iron(II) spin crossover (SCO) complexes forming intramolecular hydrogen bonds were synthesized, and their crystal structure, magnetic property, and light responsiveness were investigated. Magnetic property and Mössbauer spectroscopy measurements showed that the iron(II) complexes exhibit thermal- and light-induced SCO. Moreover, the dependence of the crystal structure and IR spectrum of the complexes on temperature and irradiation of light revealed that these complexes show proton transfer coupled with thermal- and light-induced SCO.

【序】

プロトン移動はサリチリデンアニリンなどのフォトクロミック材料、物性のスイッチング機構や、水素結合型強誘電体における分極反転の機構など、様々な固体機能性材料の開発に応用されている。本研究では、プロトン移動とスピン転移挙動が協同的に発現する遷移金属錯体を開発することで、光誘起スピン転移によるプロトン移動を利用した分極の光制御や、電場誘起プロトン移動によるスピン状態の電場制御の実現を目指している。その様な挙動を示す遷移金属錯体として、我々は分子内水素結合を形成する鉄二価スピントスオーバー(SCO)錯体 **1** を開発した。錯体 **1** の SCO 挙動とプロトン移動との相関を、磁化率測定、単結晶 X 線構造解析結果から議論した。

【結果・考察】

錯体 **1** の磁化率測定の結果を図 1 に示す。錯体 **1** は加熱、冷却により、ヒステリシスを伴う 3 段階の SCO を示した。また 165 K を中心とする $\chi_m T = 1.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ の平坦域の存在から、HS : LS = 1 : 1 で構成される中間相の形成が予想された。さらに、5 K における 532 nm 緑色レーザー照射に伴う $\chi_m T$ 値の変化を調べたところ、光誘起スピン転移に由来する $\chi_m T$ 値の増大が観測された。光励起状態の緩和温度は $T_{1/2} = 107 \text{ K}$ であった。その後の温度誘起 SCO によって到達した HS 状態での $\chi_m T$ 値と、光励起状態での $\chi_m T$ 値を比較した結果、光照射により錯体 **1** はほぼ全ての低スピン(LS)錯体が高スピン(HS)錯体へと励起している

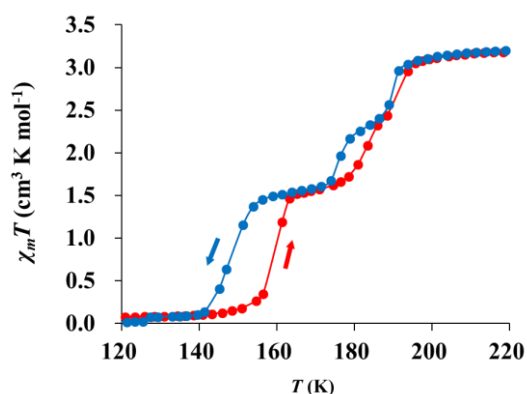


Figure 1. Magnetic property of **complex-1**.

ことが確認された。続いて、錯体 **1** の低温相、高温相、および中間相(165 K)における構造を、単結晶 X 線回折測定から決定した。構造解析の結果、分子内の未配位のピリジン環の N (Py-N)と、アミド部位の N (Amide-N)との間で分子内水素結合が形成されていることが確認された。分子内水素結合距離は配位している二つの配位子でそれぞれ異なり、短い方の配位子の Py-N と Amide-N との距離は、LS 状態で 2.553 Å、HS 状態で 2.581 Å と、比較的短い距離にあることが分かった。さらに、磁化率測定にて観測された中間相での X 線回折測定を行った結果、2つの HS 錯体、2つの LS 錯体から成る構造が得られた。低温相、高温相および中間相におけるピリジン環の CNC 結合角、アミド部位の NNC 結合角のスピンの状態依存性を表 1 にまとめた。

Table 1. The CNC angle in the pyridine ring and NNC angle in the amide moiety of **complex-1** at each temperature.

Temperature	125 K	165 K				220 K
Spin State	LS	LS	LS	HS	HS	HS
CNC angle (Py)	124.3(4) °	124.1(5) °	125.0(6) °	117.9(5) °	118.5(6) °	117.6(6) °
NNC angle (Amide)	109.0(3)	108.0(4)	109.5(5)	113.6(5)	113.9(5)	114.5(5)

興味深いことに、LS 状態では CNC 結合角は約 124 ° と、プロトン化されたピリジン環に特徴的な値となっているのに対し、HS 状態では約 118 ° と、プロトン化されていない、水素結合を形成しているピリジンに特徴的な値となっていた。一方、LS 状態でのアミド部位の NNC 角はプロトンが脱離した状態に特徴的な値となっており、HS 状態ではプロトン化に伴う角度の増大が現れていた。差フーリエ図においても、プロトンへの電子の流入に由来する電子密度の位置が、スピン状態の変化に伴って移動していることが確認された(図 2)。以上の結果から、錯体 **1** は SCO と連動して分子内プロトン移動を引き起こしていると考えられる。最後に、錯体 **1** への 532 nm 緑色レーザー照射前、照射後の結晶構造解析を 25 K で行い、光励起スピン転移に伴うプロトン移動の有無について調べた(表 2)。光照射前の構造は 125 K 下での観測結果と同様に、プロトン化されたピリジン環に特徴的な CNC 結合角を示した。光照射後の構造中には、結晶学的に独立な 5 つの錯体分子が観測された。それぞれの錯体の金属周りの結合長は HS 錯体に特徴的な値を示しており、Py 環の CNC 結合角、アミド部位の NNC 結合角を調べたところ、脱プロトン化された Py 環およびプロトン化されたアミド部位に特徴的な値を示していた。以上の結果から、錯体 **1** は温度、光誘起 SCO と連動した、分子内プロトン移動を示す事が見出された。

Table 2. The CNC angle in the pyridine ring and NNC angle in the amide moiety before and after irradiation.

Temperature	25 K	25 K after irradiation				
Spin State	LS	HS	HS	HS	HS	HS
CNC angle (Py)	124.43(54) °	118.3(9) °	117.8(7) °	118.3(8) °	118.3(7) °	118.3(7) °
NNC angle (Amide)	1089.60(43) °	113.7(8)	114.0(6)	114.3(7)	113.5(6)	114.3(6)

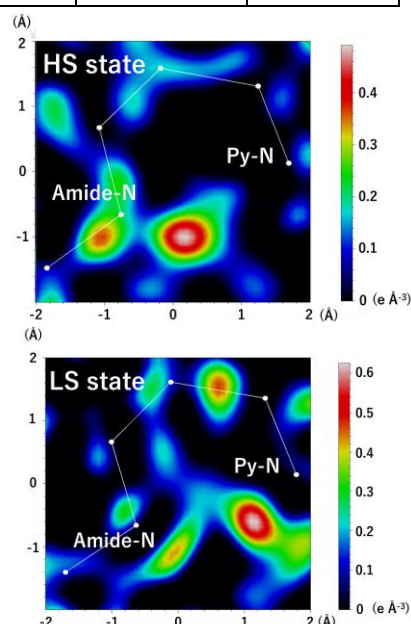


Figure 2. Difference Fourier maps around intramolecular hydrogen bond in LS and HS of **complex-1**.

Cu(II)-CO₃²⁻系低次元磁性体の合成と物性

¹広島大院・理, ²広島大IAMR, ³広島大キラル物性拠点

○西田一輝¹, 張笑¹, 中野佑紀¹, Maryunina Kseniya^{1,3}, 井上克也^{1,2,3}, 西原禎文^{1,2,3}

Synthesis and physical properties of low-dimensional molecular magnets

○Kazuki Nishida¹, Zhang Xiao¹, Yuki Nakano¹, Maryunina Kseniya^{1,3}, Katuya Inoue^{1,2,3}, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}

¹ Graduate School of Science, Hiroshima Univ., Japan.

² Institute for Advanced Material Research, Hiroshima Univ., Japan.

³ Center for Chiral Science, Hiroshima Univ., Japan.

【Abstract】

An even-leg spin ladder shows similar physical properties with that of a mother material of high-*T_c* superconductor, and it is theoretically predicted to exist superconducting transition with doping carrier. In fact, superconducting phase transitions were reported in carrier-doped inorganic even-leg spin ladders^{[1], [2]}. Therefore, investigation of the even-leg spin ladder is effective way to reveal the superconducting mechanism, where magnetic dilution is useful to experimentally study on the ground state of the spin ladder. For example, magnetically diluted even-leg spin ladder SrCu_{2(1-x)}Zn_{2x}O₃ showed antiferromagnetic long-range order when molar ratio of Zn²⁺ becomes more than 1%^[3]. We have recently succeeded in the synthesis of magnetically isolated molecular spin ladder, Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆^[4]. In this study, we carried out magnetic dilution on Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆ with non-magnetic ion Zn²⁺ and evaluated the impurity effect on the magnetic properties.

【序】

ハイゼンベルグ反強磁性スピラダーは一次元反強磁性鎖と二次元反強磁性スピラ格子の中間に位置する低次元磁性体の一種である。中でも、偶数鎖スピラダーはキャリアドーピングによる超伝導相の出現が理論的に指摘されている。実際、高圧下において超伝導転移を示す無機スピラダーが二例報告されている^{[1],[2]}。しかしながら、超伝導発現機構は未だ完全には明らかになっておらず、詳細な研究が望まれている。

磁気希釈はスピラダーのような低次元磁性体の基底状態を調査する手法として広く用いられている。これまで、偶数鎖スピラダーの基底状態はスピラ液体相であるとされてきたが、無機スピラダーであるSrCu₂O₃に非磁性のZn²⁺イオンを1%以上ドーピングした場合に長距離の反強磁性秩序を示すことが報告されている^[3]。

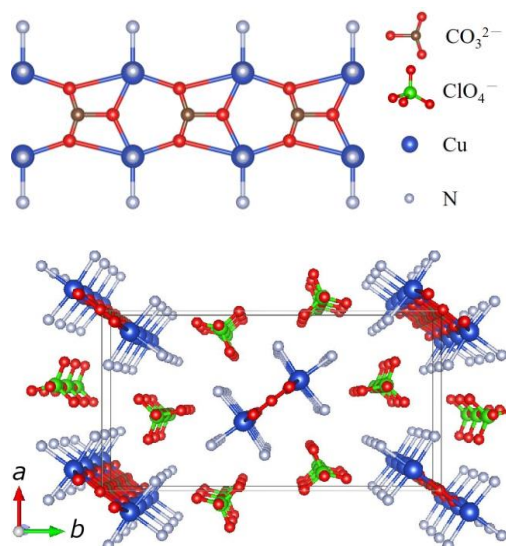


Fig. 1. The crystal structures of Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆

図1に本研究室で合成に成功した分子性スピラダー $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$ の結晶構造を示す。この化合物は、二つの Cu^{2+} イオンと一つの CO_3^{2-} イオンが交互に配列することによってラダー構造を形成している。ラダー間には ClO_4^- イオンが存在しており、磁氣的に孤立したスピラダーであると考えられている^[4]。本研究では、この化合物に Zn^{2+} イオンを混入することで磁気希釈を試みた。

【方法 (実験・理論)】

$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$ の単結晶は $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Cu}(\text{CO}_3) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ を28%アンモニア水に溶かし、貧溶媒としてエタノールを加えた後、室温で溶媒を蒸発させることにより得た。磁気希釈は結晶作製時に $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加えることにより行い、ドーパ量の制御は反応溶液中の Zn^{2+} イオンのモル分率を変えることによって試みた。各条件から得られた結晶について、単結晶X線構造解析、IRスペクトル測定、および磁気測定を行った。

【結果・考察】

各条件から得られた結晶の単結晶X線構造解析の結果から、 Zn^{2+} イオンの混入量を増加しても、晶系や空間群は変化せず、格子定数も大きく変化しないことが明らかになった。次に、SQUID磁束計を用いて、磁気希釈前後の試料それぞれについて磁化率の温度依存測定を行った。図2に Zn^{2+} イオンのモル分率 $x = 0.091$ の溶液から得られた試料と磁気希釈前の試料について、0.5Tの磁場中で測定した結果を示す。ドーパ後の試料において、高温領域における磁化率の減少は、非磁性イオンである Zn^{2+} がドーパされたことによる全スピン数の減少に由来していると考えられる。一方、低温領域においてキュリー成分の増加は、 Zn^{2+} イオンの混入によってスピニングレットが壊れたことに由来していると考えられる。以上の結果から、 Zn^{2+} イオンは結晶中にドーパされたことが示唆された。当日はこれらの詳細な結果に加えて、 Cu^{2+} イオンと CO_3^{2-} イオンからなる他の低次元磁性体についても報告する。

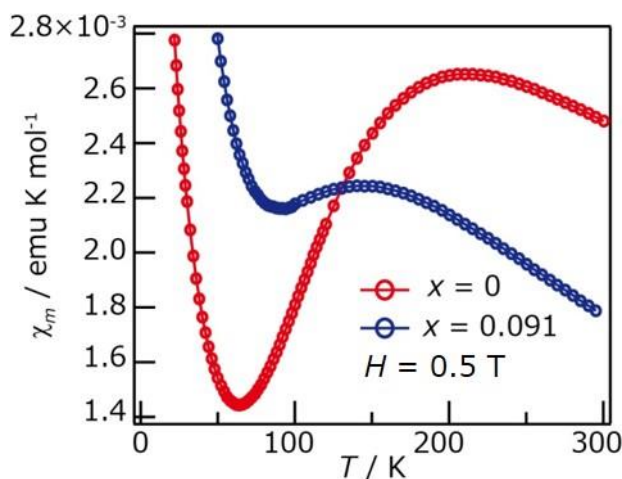


Fig. 2. Temperature-dependent molar magnetic susceptibility of $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Zn}_{2x}(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$

【参考文献】

- [1] M.Uehara, J.Akimitsu et al., J. Phys. Soc. Jpn., 65, 2764 (1996)
- [2] T.Takahashi et al., Nat. Mater. 14, 1008 (2015)
- [3] M. Azuma et al., Phys. Rev., B.55, R8658 (1997)
- [4] X. Zhang, S. Nishihara et al., Dalton Trans., 43, 12974 (2004)

水車型Ru二核金属錯体とTCNQ誘導体誘導体からなる 多孔性層状磁石の磁気ガス応答性

¹東北大金研, ²東北大院理

○高坂亘^{1,2}, 刘朝远², 張俊², 宮坂等^{1,2}

Gas-Magnetic Responsibility in Porous Magnets Constructed from Paddlewheel-type Diruthenium Complex and TCNQ

○Wataru Kosaka^{1,2}, Zhaoyuan Liu², Jun Zhang², Hitoshi Miyasaka^{1,2}

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

²Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Studies on molecular porous materials, so-called porous coordination polymers (PCPs) or metal–organic frameworks (MOFs), have been attracted much attention, in which the design of gas-responsive materials was a critical issue. Here we report a porous layered magnet whose magnetic behavior is variable dependent on adsorbed gas molecules. The porous ferrimagnet, which is composed of a 2:1 assembly of a paddlewheel-type diruthenium(II, II) complex and a derivative of 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ), exhibits reversible gas sorption properties for N₂, CO₂, and O₂. While the uptake of N₂ and CO₂, despite their diamagnetic characteristics, leads to the increase of *T*_C, the uptake of O₂ reveals a continuous phase change from a ferrimagnet involving the increase of *T*_C at low gas pressures to an antiferromagnet at high gas pressures.

【序】 多孔性配位高分子 (PCP) あるいは金属有機複合骨格 (MOF) の分野においては、気体分子のような化学的刺激に応答する磁性材料の開発が大きな挑戦課題の一つである。これまでの多孔性磁石の研究では、溶媒蒸気の吸脱着に伴う磁気物性制御についての研究は盛んに行われてきた一方、N₂, CO₂, O₂ といった一般的なガスに応答する物の報告例は極めて少ない。本発表では、水車型 Ru 二核錯体 ([Ru₂], 電子ドナー, D) と TCNQ 誘導体 (電子アクセプター, A) からなる D₂A 型二次元層状集積体の磁性[1,2]とガス吸着特性, および両者の相関物性について報告する。本化合物は、N₂, CO₂, O₂ に対して可逆な吸脱着を示した。反磁性の N₂ と CO₂ を吸着した場合には、吸着に伴いフェリ磁性相転移温度の増加が観測されたが、常磁性の O₂ の場合には、吸着が進むにつれ磁気秩序がフェリ磁性から反強磁性へと変化を示した。

【実験】 目的とする配位高分子骨格(**1**)は、電子ドナー [Ru₂^{II,II}(3,5-F₂PhCO₂)₄(THF)₂] と電子アクセプター TCNQ(MeO)₂ をジクロロメタン/ジクロロエタン溶媒中にて 2:1 のモル比で液相拡散させることにより合成した (**Fig.1**)。合成直後の化合物は層間に結晶溶媒を含んでいたが (**1-solv**), 353 K で真空引きすることにより脱溶媒相 (**1**)を得た。 **1-solv** と **1** の結晶構造は、単結晶 X 線構造解析により明らかにした。磁気測定は超伝導量子干渉計 (SQUID) により行った。定容法により N₂, O₂, CO₂ に対するガス吸着等温線測定を行った。ガス吸着状態の化合物の構造決定は、粉末 X 線回折 (PXRD) パターンからの結

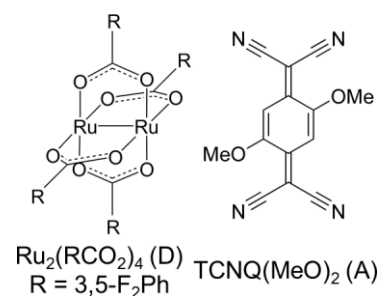


Fig. 1. Structure of [Ru₂(RCO₂)₄ and TCNQ(MeO)₂.

晶構造解析によって決定した。ガス雰囲気下における磁気測定は、気密セルを用い、SQUID 中でガス圧力、温度を制御しながら行った。

【結果・考察】 化合物 **1-solv**, **1** はいずれも $[\text{Ru}_2]$ ユニットの軸位に TCNQ の CN 基が配位した二次元層状構造であった。**1** では、**1-solv** の層間に存在していた結晶溶媒が除去された事により、層状構造はやや歪んでいた (**Fig.2**)。各 D/A ユニットの結合長から電子状態は、一つの $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ ユニットの軸位から $\text{TCNQ}(\text{MeO})_2$ へ電子移動が起こった、一電子移動イオン性状態 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]^+$ ($S = 3/2$) - $\text{TCNQ}(\text{MeO})_2^-$ ($S = 1/2$) - $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ ($S = 1$)) であることが示唆された。**1-solv**, **1** のどちらも低温にてフェリ磁性転移を示し、転移温度 (T_C) はそれぞれ 83, 76 K であった。

化合物 **1** の吸着等温線を測定したところ、 N_2 , CO_2 , O_2 に対して吸脱着能を示した (**Fig.3**)。また、ガス吸着に伴い結晶構造の変化を伴うことが、粉末 X 線回折からの結晶構造解析により明らかとなった。特に、 O_2 下では酸素の吸着量に応じて 2 つの相が存在しており、この構造相転移は O_2 の吸着等温線に見られたステップに対応している。なお、ガス下における赤外吸収スペクトル測定より、いずれのガス吸着に伴う骨格の電子状態変化は起きていないことが示唆された。

ガス雰囲気下における磁気測定を行ったところ、反磁性ガスである N_2 や CO_2 吸着状態では T_C の上昇が観測され、 N_2 下では 88 K, CO_2 下では 92 K となった (**Fig.4a**)。この T_C の変化は **1** と **1-solv** の間で見られた変化と同様に、層状構造の変化に起因する物であると考えられる。一方、常磁性ガスである O_2 を導入していったところ、導入初期 (酸素圧 $P < 2.5$ kPa) N_2 , CO_2 と同じく T_C の上昇が見られた ($T_C = 90$ K at $P = 1$ kPa) もの、 $P = 2.5$ kPa において、78 K にカスプが出現し、反強磁性秩序の形成が示唆された ($T_N = 78$ K) (**Fig.4b**)。酸素圧の上昇に従い T_N は連続的に上昇していき、100 kPa O_2 下では $T_N = 98$ K にまで達した (**Fig.4c**)。 N_2 や CO_2 吸着の場合とは異なり、 O_2 吸着の場合の磁気挙動が他のガスとは異なるのは、多段階の構造相転移、あるいは O_2 分子のスピン ($S = 1$) の存在に起因していると現在考えている。

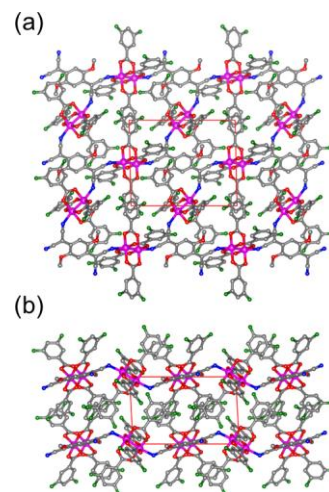


Fig. 2. Crystal structure of **1**. (a) Top view and (b) side view of the D_2A layer

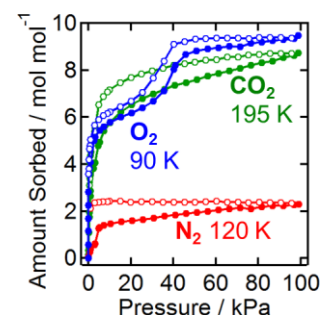


Fig. 3. Gas sorption isotherm For N_2 , O_2 , and CO_2

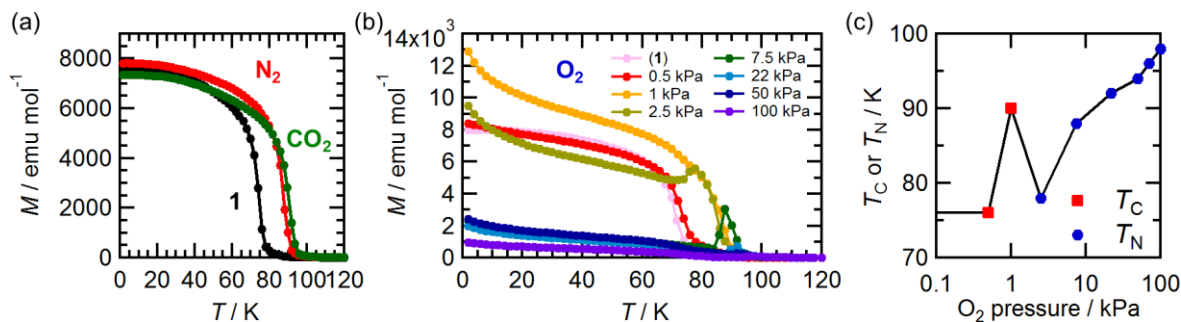


Fig. 4. (a) FCM curves at a 100 Oe under vacuum and 100 kPa of N_2 and CO_2 . (b) The O_2 -pressure dependence of FCM curves at 100 Oe. (c) The variation in T_C or T_N as a function of O_2 pressure.

【参考文献】 [1] N. Motokawa *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11943 (2010). [2] H. Miyasaka *Acc. Chem. Res.* **46**, 248 (2013).

ヨウ素ドーブを行った共有結合性有機骨格構造 (COF) の磁性研究 必要に応じて二行目

¹分子研, ²総研大, ³北陸先端大
浅田瑞枝¹, ○中村敏和^{1,2}, 金恩泉³, 王ピン³, 江東林³

Magnetic Investigation of Iodine-doped COF

Mizue Asada¹, ○Toshikazu Nakamura^{1,2}, Enquan Jin³, Ping Wang³, Donglin Jiang³

¹ Institute for Molecular Science, Japan

² SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Japan

³ Japan Advanced Institute of Science and Technology

【Abstract】 Pours materials attract much attention because of their functionalities. COF (Covalent-Organic-Framework) materials are pours crystalline materials, in which molecules connected by tight covalent bonds. Recently, it was found that several chemically modified COF systems show thermally equivalent paramagnetic state. Theses molecules form two-dimensional porous network with covalent bond. Aromatic carbon molecules are stacking along perpendicular to the slide. The frontier orbitals are elongated along this direction. The pristine COF system is closed shell. However, applying iodine doping for this system, the color of the sample drastically changes. On the same time, ESR signals suddenly appeared and became larger as the doping time increases. The electronic state of the Py-sp²c may changes with iodine doping. To understand the low-temperature electronic state, the detailed magnetic investigation was carried out. We discuss the magnetic properties of a series of COF materials.

【序】 2005年のO.M. Yaghiらの報告[1]以降, 金属有機構造体 (MOF: Metal Organic Frameworks) や共有結合性有機構造体 (COF: Covalent Organic Frameworks) といった多孔質物質の研究が爆発的に進んでいる. これらの構造体の多くは, 共有結合あるいは配位結合で結ばれた多孔性物質であり, ガス貯蔵・分離能や触媒機能への応用が期待されている. 近年では, 構造の特異性だけではなく, 電子物性を付加した多孔性物質の開発もめざましい. 例えば, 我々はドナー・アクセプター系2次元共有結合性有機構造体の1つである ZnPc-NDI COF に対して, 可視光による時間分解 ESR を行い, 電荷分離した遍歴性キャリアが室温でも極めて長い寿命を持つことを見出している [2]. 一方で, ごく最近になり平衡状態で電子スピンをもつ系の開発が進んでいる. 江らは, 芳香族をイミンやシアノ基で結合した新しいタイプの COF の開発を行っている. この系は ZnPc-NDI COF と同様に, 2次元的な多孔質構造をもち, 芳香族環は垂直方向に積層したカラム構造をとっている. この系は閉殻であるが, ヨウ素をドーブする事により電子スピンの生成される. 我々はこの系に対して ESR ならびに SQUID 測定を行った. ヨウ素ドーブ共有結

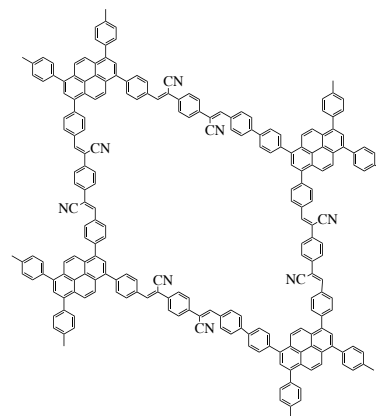


Fig.1 sp²c-COF

合性有機構造体の電子物性電子状態について議論する。

【実験】 ヨウ素印加過程，温度変化 ESR，パルス ESR 測定は分子研 BrukerE680 ならびに E500 で行った。SQUID 測定は，分子研 Quantum Design MPMS-7 ならびに MPMS-XL7 を用いている。

【結果・考察】 種々の系が開発されているが，特にテトラフェニルピレンをジシアノキノンで結合した py-sp2c-COF と称される Fig. 1 の系は，顕著な磁性を示す。粉末状の pristine の py-sp2c-COF を ESR 試料管に入れ固体ヨウ素を印加したときの，ESR 信号のヨウ素ドーピング時間依存性を Fig. 2 に示す。閉殻である pristine 試料では ESR 信号は観測限界以下であるが，ヨウ素ドーピングとともに顕著な ESR 信号が現れる。g 値は 2.003 で異方性小さく，芳香族環上にスピンがある事が分かる。ドーピングレベルにかかわらず，g 値と線幅はほとんど変化せず，スピン種ならびに電子状態が変化していないことが分かる。ヨウ素ドーピングによる導電性キャリアが生成する場合には，緩和時間が早くなるために一般には ESR 線幅は増大する[3]。信号強度は，ヨウ素ドーピングから 1 日程度で頭打ちになり，2 日程度で飽和する。詳細については，当日議論する。

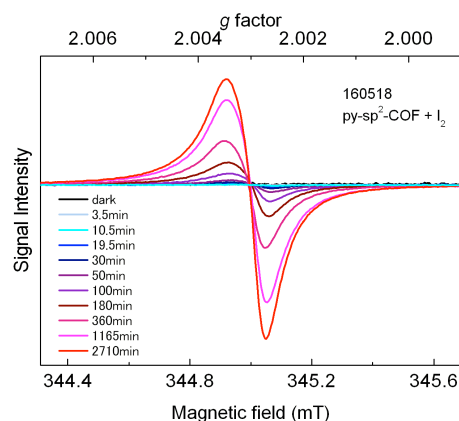


Fig.2 Time development of ESR signal with iodine doping

【謝辞】 分子研の ESR，SQUID の装置は文部科学省ナノテクノロジープラットフォームの分子・物質合成プラットフォーム事業支援を受けている [4]。

【参考文献】

- [1] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, 2005, 310, 1166 - 1170.
- [2] (a) X. Ding, L. Chen, Y. Honsho, X. Feng, O. Saengsawang, J. Guo, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, S. Nagase, V. Parasuk, and D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 14510 - 14513. (b) S. Jin, X. Ding, X. Feng, M. Supur, K. Furukawa, S. Takahashi, M. Addicoat, M. E. El-Khouly, T. Nakamura, S. Irle, S. Fukuzumi, A. Nagai, and D. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52, (2013) 2017–2021. (c) S. Jin, K. Furukawa, M. Addicoat, L. Chen, T. Seiya, S. Irle, T. Nakamura and D. Jiang, *Chemical Science*, 4, (2013) 4505–4511. (d) L. Chen, K. Furukawa, J. Gao, A. Nagai, T. Nakamura, Y. P. Dong and D. L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 9806–9809. (e) S. Jin, M. Supur, M. Addicoat, K. Furukawa, L. Chen, T. Nakamura, S. Fukuzumi, S. Irle and D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 7817–7827.
- [3] T. Hara, K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Yamamoto, A. Kosaka, W. Jin, T. Fukushima and T. Aida, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 (2008) 034710 (6pages).
- [4] <http://nanoims.ims.ac.jp/ims/index.html>

Polyoxometalate分子における分極履歴の発現

¹広島大院・理, ²広島大IAMR, ³広島大キラル物性拠点, ⁴山口大院・理工
 ○西原禎文^{1,2,3}, 加藤 智佐都¹, 丸山 莉央¹, Maryunina Kseniya^{1,3},
 井上 克也^{1,2,3}, 綱島 亮⁴

Polyoxometalates showing polarization hysteresis loops

○Sadafumi Nishihara, Chisato Kato¹, Rio Maruyama¹, Maryunina Kseniya^{1,3},
 Katsuya Inoue^{1,2,3}, Ryo Tsunashima⁴

¹ Graduate School of Science, Hiroshima Univ, Japan

² Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ, Japan

³ Center for Chiral Science, Hiroshima Univ, Japan

⁴ Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ, Japan

【Abstract】

Generally, ferromagnetic or ferroelectric behavior appears with long-range order of spins or dipole moments based on the interactions between the atoms/molecules. Therefore, it had been assumed that such ferroic properties never exhibit on a single atom/molecule. However, Mn12 complex which shows a magnetic hysteresis without ferromagnetic order is reported by D. Gatteschi, et. al. in 1993[1]. Its behavior exhibits by the slow magnetic relaxation on a magnetic double minimum potential structure constructed from the energy barrier for magnetic moment reversal in the molecule. In this study, we focused on Preyssler-type polyoxometalate (POM) to obtain a material showing electric hysteresis on a single molecule.

【序】

強磁性体は、転移点 T_c 以下で近隣のスピン同士が正の磁気交換相互作用によって同一方向に整列し、全体として大きな磁気モーメントを示す。強磁性体は物質中のスピンが正の相互作用によって揃った磁気ドメインを形成しており、外部磁場の印加によって磁壁が移動することで磁気ヒステリシスを発現する。一方で、1993年に報告された単分子磁石 (SMM) はこれまでの強磁性体とは全く異なる機構で磁気ヒステリシスを示すことから物性分野で多くの注目を集めている[1]。SMMは一軸性の磁気モーメントを有しており、その反転にエネルギー障壁 U_M が存在するため、磁気的な二重井戸型ポテンシャル構造を形成している。このエネルギー構造により、ブロッキング温度以下でその磁気モーメントが凍結される。この機構に基づき、SMMは単分子でありながら自発磁化を発現する。しかし、これまでに報告されてきたSMMはエネルギー障壁が極めて低いために、その物性が極低

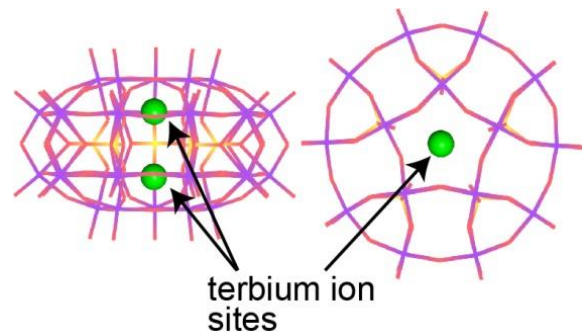


Figure 1. Preyssler-type POM (side and top view)

温でしか発現しないことが応用研究の妨げになっている。また磁気物性以外の物性分野において、同様の機構を有する物質は未だ報告されていない。このような背景の中、本研究では、SMMの発現機構を誘電物性分野に応用し、Preyssler型Polyoxometalate (POM, Figure 1)を用いた「単分子誘電体」の開発について成功したので報告する。

【実験】

本研究でターゲットとするTb³⁺イオンを内包したPOM分子の合成はすでに報告されている方法を用いて行った [2]。得られた粉末を水で再結晶し、この単結晶を用いて単結晶X線構造解析を行うことで構造を決定した。得られた結晶を用いて誘電率の温度依存性、分極の電場、温度依存性を測定することでその物性を評価した。

【結果・考察】

POM分子は、ドーナツ状構造を有しており中心の空洞に二つのイオン安定サイトを有している。まず、一つのTb³⁺イオンが内包されたPOM分子において、Tb³⁺イオンが分子内で動的にディスオーダーしている可能性を見出した。そこで、Tb³⁺イオンがPOM分子内の二つのイオン安定サイト間を移動することができれば一軸性の分極反転を実現でき、このイオン安定サイト間にエネルギー障壁が存在すれば、SMMと同じ二重井戸型エネルギー構造を描くことができるという仮定のもと、研究を進めた。実際、POMの誘電率の温度依存測定では400 K以下で強誘電転移に起因したピークは観測されなかった一方で、tan δにおいて320 K以上で周波数に依存するピークが観測された。これらピークの周波数とピークトップの温度からアレニウスプロットを作成しエネルギー障壁 U_E とブロッキング温度 T_B を見積もったところ、それぞれ0.876 eV、298 Kと見積もられた。また、このPOMの粉末試料を用いた分極の電場依存(P-E)測定では、290 K付近で誘電ヒステリシスループが観測された。加えて、分極の温度依存測定(P-T)から、本系が単分子で自発分極を有する可能性が示された (Figure 2)。

【参考文献】

- [1] R. Sessoli *et al.* *Nature*. **365**, 141-143 (1993).
 [2] S. Cardona-Serra *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14982-14990 (2012)

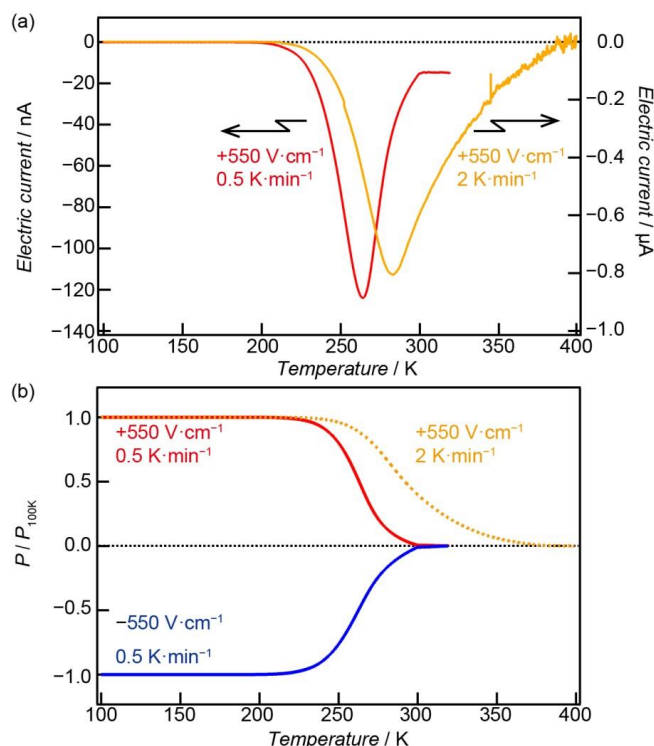


Figure 2. (a) Temperature dependence of the pyroelectric current in the POM at heating rates of 0.5 and 2 K·min⁻¹. (b) Temperature dependence of the spontaneous polarisation P/P_{100K} of $[Tb^{3+}@P_5W_{30}]$ for heating rates of 0.5 and 2.0 K·min⁻¹.

Polyoxometalate分子を用いた誘電、磁気物性評価

¹広島大院・理, ²広島大IAMR, ³広島大キラル物性拠点, ⁴山口大院・理工
 ○丸山 莉央¹, 加藤 智佐都¹, Maryunina Kseniya^{1,3}, 井上 克也^{1,2,3}, 綱島 亮⁴,
 西原 禎文^{1,2,3}

Dielectric and magnetic properties on polyoxometalate molecules

○Rio Maruyama¹, Chisato Kato¹, Maryunina Kseniya^{1,3}, Katsuya Inoue^{1,2,3}, Ryo Tsunashima⁴,
 Sadafumi Nishihara^{1,2,3}

¹ Graduate School of Science, Hiroshima Univ, Japan

² Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ, Japan

³ Center for Chiral Science, Hiroshima Univ, Japan

⁴ Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi Univ, Japan

【Abstract】

The investigation of multiferroic materials, which combine the ferromagnetism with ferroelectricity and/or ferroelasticity, have attracted much interest due to their potential in the design of novel magnetoelectric devices. On the other hand, the great attention has been devoted to introducing additional functionality in single molecule magnets (SMM) which show the magnetic hysteresis with slow magnetic relaxation on the single molecular or ion unit [1]. Recently we succeeded in the study on principally new type of material based on Preyssler-type polyoxometalates (POMs) that exhibit single molecular ferroelectric-like behavior induced by motion of Tb³⁺ ion in the polyoxometalate cage.

The aim in this study is development of POMs that show both electric and magnetic hysteresis on the single molecule. Herein we report the results of the electric and magnetic properties of POM encapsulating Dy³⁺ ion where the SMM nature was reported previously by Coronado et al [3].

【序】

強磁性・強誘電性・強弾性といった強的物性を2つ以上もち、それぞれの間に交差相関を有するマルチフェロイクス物質は、新しいデバイス開発の観点から大きな注目を集めている。一般的に、これら強的物性は長距離秩序を伴って発現する。例えば、強磁性体では、正の磁気交換相互作用によってスピンの平行に揃い、転移点以下で磁気ヒステリシスを示す。一方、1993年に発表された単分子磁石は1軸性の磁気モーメントを有しており、2つの磁気状態間にエネルギー障壁が存在する。この物質は、ブロッキング温度以下でスピンの反転に遅い緩和過程を伴うことから、単分子であるにもかかわらず強磁性体のような磁気ヒステリシスを示すことが明らかになった。当研究室では単分子磁石のエネルギー構造に着目し、単分子で強誘電体のような分極ヒステリシスを示す物質の開発を試みてきた。実際、1つのTb³⁺イオンを内包したPreyssler

型 Polyoxometalates (POMs)は分子内部に2つのイオン安定サイトを有しており、エネルギー障壁を伴って Tb^{3+} イオンがサイト間を移動することで、単分子で分極ヒステリシスを示すことを見出した。そこで本研究では、既に単イオン磁石として報告されている $Dy(III)$ イオンを内包した POM 分子^[2]を用いて、単分子で磁気・分極ヒステリシスを示す物質の開発を試みた。また、他のイオンを内包した POM 分子の誘電物性についても調査した。

【方法 (実験・理論)】

ランタノイドイオンを内包した POM 分子は既に報告されている方法に従って合成し^[3]、組成は単結晶 X 線構造解析により同定した。得られた試料について磁気測定、誘電率測定、分極の温度・電場依存測定を行った。

【結果・考察】

Fig2, 3に Dy^{3+} 、 Yb^{3+} イオンを内包した POM 分子(以下、それぞれ $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ 、 $[Yb^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ とする)の誘電損失の温度依存測定結果を示す。420 K 以下で明確な強誘電転移は見られなかったものの、 $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ においては約 305 K 以上、 $[Yb^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ においては約 260 K 以上でそれぞれ周波数分散が観測された。この周波数分散は Tb^{3+} イオンを内包した系でも観測されている。得られた誘電率測定の結果を元にアレニウスプロットを作成すると、 $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ の活性化エネルギーは 1.57 eV、0.1 Hz としたときのブロッキング温度は 339 K と見積もられた。一方、 $[Yb^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ においては、活性化エネルギーは 0.694 eV、0.1 Hz としたときのブロッキング温度は 280 K と見積もられた。次に各温度における分極の電場依存性測定を行った。その結果、 $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ において室温で誘電ヒステリシスが観測され、降温につれて自発分極の減少が確認された。これは Fig2 で得られた結果とよい相関を示し、 $Dy(III)$ が POM 分子内部を移動することで発現しているものと考えられる。

以上の結果から、 $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$ は単分子で誘電ヒステリシスを示す物質であることが示唆された。当日はこれらの詳細な結果に加えて、他のイオンを内包した系と比較して議論する。

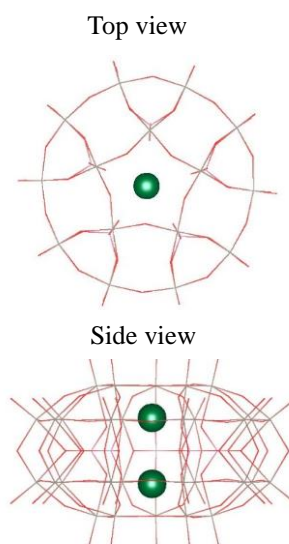


Fig 1. Frame of POM

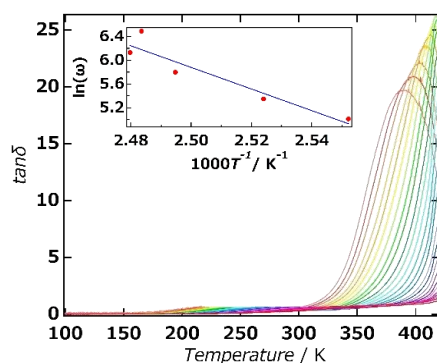


Fig 2 Dielectric measurements of $[Dy^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$

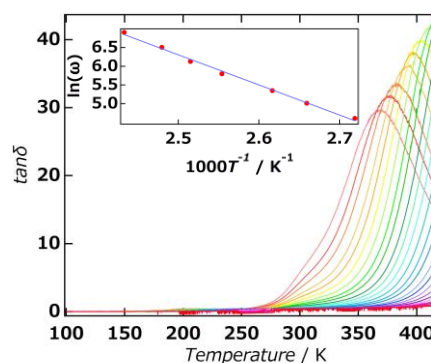


Fig 3 Dielectric measurements of $[Yb^{3+}cP_5W_{30}O_{110}]$

【参考文献】

- [1] R. Sessoli *et al.* *Nature*. **365**, 141-143 (1993).
- [2] S. Cardona-Serra *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14982-14990 (2012)
- [3] I. Creaser *et al.* *Inorg. Chem.*, **32**, 1573-1578 (1993)