

【序論】 1986年にベドノルツとミュラーによってLa-Ba-Cu-O系高温超伝導体が発見されて以降Y-Ba-Cu-O系など多くの高温超伝導体が開発されており、現在も新たな超伝導体が報告されて続けている。しかし、高温超伝導体の発現機構は未だ完全には明らかになっておらず、その解明を目指して物性物理分野で盛んに研究されている。高温超伝導体の構造的共通点として、銅と酸素からなるCu-O₂の二次元シートを有している点が挙げられる。最近になって、スピンを一次元に並べて構成される一次元Heisenberg反強磁性鎖を一本ずつ増やしてCu-O₂二次元シートを作製したとき、その中間相での特異な物性出現が理論的に指摘された。これが、スピラダーと呼ばれる物質群である。スピラダーはその足の数によって物性が大きく異なり、例えば、奇数鎖のスピラダーは一次元Heisenberg反強磁性鎖に近い物性を有する一方、偶数鎖のスピラダーは二次元スピ格子(二次元Cu-O₂シート)類似の物性をもつことが指摘された。さらに、偶数鎖のスピラダーにキャリアドーピングを行なうと二次元Cu-O₂シートと同様に超伝導相が出現することも理論的に予測された。このような背景から、スピラダーに多くの注目が集まり、精力的に研究されるようになった。

これまでに開発された無機スピラダーで、高温超伝導の観点から重要なCu-O系のもは3種類しかない(Sr₁₄Cu₂₄O₄₁, Sr_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n}, LaCuO_{2.5})。実際、これらの中でSr₁₄Cu₂₄O₄₁のみ高圧条件下で超伝導相の出現が確認されている。一方、LaCuO_{2.5}ではドーピングまで成功しているが、超伝導相の出現は確認されていない。この原因として、ラダー間の磁気交換相互作用の存在が指摘されていることから、ラダー間の相互作用が限りなくゼロに近づけることが理想的なラダー作製に重要な要素となる。ラダー間の相互作用を小さくするためのアプローチとして、構造制御が容易な分子性スピラダーを用いる方法が考えられる。実際、これまでに報告された分子性スピラダーでは、殆どの物質でラダー間相互作用が観測されていない。しかし、分子性スピラダーは弱い分子間力によって構成されているため、キャリアドーピングなどの物理制御に適していない。さらに、高温超伝導機構の解明に重要なCu-O系のもは報告されていない。このような背景から、本研究ではオキシアニオンと銅イオンからなるCu-O系分子性スピラダーを構築し、その構造制御と物性調査およびキャリアドーピングを行った。

【実験】 これまでに我々は、 $S = 1/2$ を有するCu²⁺とCO₃²⁻からなる3種類のスピラダー化合物Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆ (1)、Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(H₂O)(NH₃)₅ (2)^{*1}、Cu₂(CO₃)₂(bpp)_{2.5}·5.5H₂O (3)^{*2}と、Cu²⁺とNO₃⁻からなる1種類の広義的なラダー構造をもつ化合物[Cu₆(NO₃)₅(bpp)₆(H₂O)₃](NO₃)₂(OH)₅(H₂O)₄ (4)^{*3}(bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane)の合成に成功した。これらの化合物は銅の無機酸塩をアンモニア水に溶解し蒸発させることで得られた。詳細な構造及び物性を調査するため、単結晶X線構造解析、磁気測定、電子スピン共鳴測定などを行った。また、キャリアドーピングによる超伝導相転移の可能性を確かめるため、金属カリウムおよびヨウ素を用いてラダー構造へのドーピングを行った。

【結果と考察】 化合物1のラダー構造は、二つのCu²⁺と一つのCO₃²⁻が交互に配列することで構成されており(図1a)、ラダーラングとレッグはCu-O-Cuによって形成されている。また、ラダー間にはカウンターアニオンClO₄⁻が存在していることから、磁氣的に孤立したスピラダーが期待された。この化合物の磁化率温度依存性(χ_m-T)を図2aに示す。磁化率は、高温から低温にかけて緩やかに上昇し、200 K付近でピークを示した後、指数関数的に減少したことから、化合物1塩内では反強磁性的な磁気交換相互作用が支配的であった。この χ_m-T 曲線をIsolated Spin Ladder Modelを用いて再現したところ良い一致

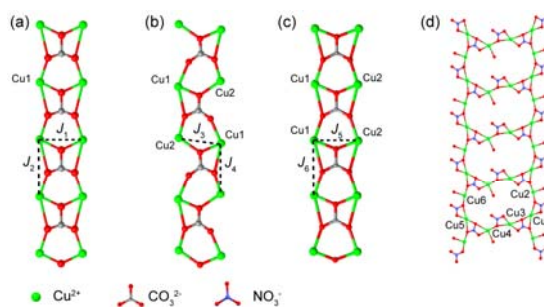


図1 (a) 化合物1; (b) 化合物2; (c) 化合物3; (d) 化合物4のラダー構造

を示し、その時、ラダーのラング方向に相当する磁気交換相互作用(J_1/k_B)は-364 K、ラダーのレッグ方向に相当する磁気交換相互作用(J_2/k_B)は-27.4 Kと見積もられた。このことから、化合物1は磁氣的に孤立した(ラダー間に磁気交換相互作用の無い)スピラダーであることが示唆された。

次に、化合物2のラダー構造について検証した。化合物2のラダー構造も二つのCu²⁺と一つのCO₃²⁻が交互に配列して形成されていたが、ラダー内でCO₃²⁻が歪んで配列していた(図1b)。また、ラダー間には化合物1と同様にClO₄⁻が存在していることが明らかになった。磁化率温度依存曲線(χ_m-T)の結果を図2bに示す。磁化率挙動は、高温から低温にかけて上昇し、4 K付近でピークを示した。この結果、化合物2においても反強磁性的な相互作用の存在が示唆された。この磁化率曲線をAlternating Chain Modelでフィッティングしたところ、ラダーのラング方向の相互作用は $J_3/k_B = -7.26$ K、レッグ方向の片側の相互作用(図1 b参照)は $J_4/k_B = -4.42$ Kと見積もられた。

以上の結果、本研究において初めて磁氣的に孤立したCu-O系の分子性スピラダーの合成に成功した。次段階として、ラダー間の磁気交換相互作用の制御を目指した。上述の様に、ラダー間の磁気交換相互作用はその物性に大きな影響を与えることが知られている。しかし、無機化合物ではそれを制御することが難しい。そこで、本研究では化合物1の内部に存在する ClO_4^- を、ラダー間を繋げるリンカー分子で置き換えることにより、その制御を目指した。ここでは、リンカー分子としてbpp (bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane)を用いたとき、良質な単結晶3が得られたので報告する。化合物3のラダー構造は化合物1と同様に、二つの Cu^{2+} と一つの CO_3^{2-} を交互に配列することで構成されていたが、結晶学的に異なる銅イオンが2種類観測された(図1c)。この結果、予測される磁気交換相互作用はラング方向に2種類、レグ方向に2種類と考えられた。また、各ラダー間はbppによって架橋されていた。この化合物の磁化率温度依存性(χ_m-T)は、1塩と同じ振る舞いを示した。今、2種類のラダーラング方向の相互作用および2種類のラダーレグ相互作用を等価であると仮定し、Isolated Spin Ladder Modelを用いて再現したところ良い一致を示し、その時、ラダーのラング方向に相当する磁気交換相互作用(J_L/k_B)は-366 K、ラダーのレグ方向に相当する磁気交換相互作用は $J_R/k_B = -11.5$ Kと見積もられた(図2c)。今後、bpp分子内のアルキル鎖の長さを調節することで、ラダー間の相互作用の制御が可能になると考えられ、本研究によってその足掛かりを得た。

一方、化合物4においては Cu^{2+} と NO_3^- で構成されている広義的なラダー構造が得られた(図1d)。ラダーラングは四つの Cu^{2+} と三つの NO_3^- で、ラダーレグは二つの Cu^{2+} と一つの NO_3^- で形成されていた。また、各ラダーはbpp配位子で架橋されており、他の四つラダーと繋がっている。化合物4の磁化率測定の結果(χ_m-T)を図2dに示す。得られた $\chi_m T$ 値は高温から50 K付近まで一定値をとり、その後急激な増加を示した。このことから、ラダー内では強磁性的な磁気相互作用が支配的であることが明らかになった。図2dの挿入図は $1/\chi_m-T$ を示している。この曲線をキュリー・ワイス式でフィッティングした結果、 $J/k_B = 7.13$ Kを示した。

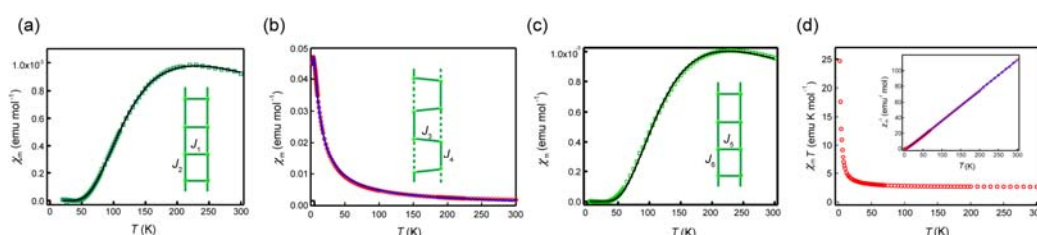


図2 (a) 化合物1; (b) 化合物2; (c) 化合物3の磁化率の温度依存性とフィッティング曲線、挿入図:スピラダーの模式図。(d) 化合物4の $\chi_m T - T$ 曲線、挿入図: $1/\chi_m - T$ 曲線とキュリー・ワイス式でフィッティングした結果。

また、各ラダーはbpp配位子で架橋されており、他の四つラダーと繋がっている。化合物4の磁化率測定の結果(χ_m-T)を図2dに示す。得られた $\chi_m T$ 値は高温から50 K付近まで一定値をとり、その後急激な増加を示した。このことから、ラダー内では強磁性的な磁気相互作用が支配的であることが明らかになった。図2dの挿入図は $1/\chi_m-T$ を示している。この曲線をキュリー・ワイス式でフィッティングした結果、 $J/k_B = 7.13$ Kを示した。

【まとめ】 以上の結果をまとめると、本研究では3種類のCu-CO₃系スピラダーと1種類のCu-NO₃系の広義的なラダーの合成に成功した。これらの構造及び磁氣的性質は単結晶X線構造解析と磁化率測定によって明らかにした。特に、3種類のCu-CO₃系スピラダーは高温超伝導体の母体を起源としたCu-O骨格を有していることから、スピラダー研究の重要なモデル物質と成り得ると考えられる。また、本研究で得られた化合物にキャリアドーピングを行うことで、未だ達成されていない分子性スピラダー超伝導体の出現も期待される。

【発表論文目録】

*1 [Xiao Zhang](#), Sadafumi Nishihara, Yuki Nakano, Erina Yoshida, Chisato Kato, Xiao-Ming Ren, Kseniya Yu. Maryunina, Katsuya Inoue, *Dalton Transactions*, accepted.

*2 [Xiao Zhang](#), Sadafumi Nishihara, Yuki Nakano, Kseniya Yu. Maryunina, and Katsuya Inoue, *Chemistry Letters*, accepted.

*3 [Xiao Zhang](#), Sadafumi Nishihara, Yuki Nakano, Kseniya Yu. Maryunina, and Katsuya Inoue, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, submitted.

4 Sadafumi Nishihara, [Xiao Zhang](#), Kazuhisa Kunishio, Katsuya Inoue, Xiao-Ming Ren, Tomoyuki Akutagawa, Jun-ichiro Kishine, Masashi Fujisawa, Atsushi Asakura, Susumu Okubo, Hitoshi Ohta, Takayoshi Nakamura, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 15263-15266.

【発表講演目録】

[Xiao Zhang](#), Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, poster, Sendai, Japan, 2013. 9.

[Xiao Zhang](#), Sadafumi Nishihara, Yuki Nakano, Kseniya Yu. Maryunina, Katsuya Inoue, International Conference on Synthetic Metals 2014 (ICSM2014), poster, Turku, Finland, 2014. 7.

Sadafumi NISHIHARA, [Xiao ZHANG](#), Yuki NAKANO, Kseniya MARYUNINA, Katsuya INOUE, The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets, poster, Saint Petersburg, Russia, 2014. 7.

西原禎文, 中野佑紀, [張笑](#), 井上克也, 「物質デバイス領域共同研究拠点」研究会, 口頭発表, 北海道大学 量子化学研究所, 2012. 6.

[張笑](#), 中野佑紀, 西原禎文, 井上克也, 錯体化学会第62回討論会, ポスター発表, 富山大学 五福キャンパス, 2012. 9.

中野佑紀, [張笑](#), 西原禎文, 秋田素子, 井上克也, 第6回分子科学討論会, 口頭発表, 東京大学 本郷キャンパス, 2012. 9.

[張笑](#), 中野佑紀, 西原禎文, 井上克也, 日本化学会第93春季年会, 口頭発表, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013. 3.

[張笑](#), 西原禎文, 中野佑紀, マリュニナ クセニヤ ユーリー, 井上克也, 錯体化学会第63回討論会, 口頭発表, 琉球大学 千原キャンパス, 2013. 11.

[張笑](#), 西原禎文, 中野佑紀, マリュニナ クセニヤ ユーリー, 井上克也, 2013日本化学会中国四国支部大会, 口頭発表, 広島大学 東広島キャンパス, 2013. 11.

小堀祥平, 後藤貴行, 桑原英樹, [張笑](#), 中野佑紀, 西原禎文, 井上克也, 日本物理学会第69回年次大会, ポスター発表, 東海大学 湘南キャンパス, 2014. 3.

[張笑](#), 西原禎文, 中野佑紀, マリュニナ クセニヤ, 井上克也, 第8回分子科学討論会, ポスター発表, 広島大学 東広島キャンパス, 2014. 9. (予定)

西原禎文, [張笑](#), 中野佑紀, マリュニナ クセニヤ, 井上克也, 第8回分子科学討論会, ポスター発表, 広島大学 東広島キャンパス, 2014. 9. (予定)