

3-4 電子構造研究系

基礎電子化学研究部門

西 信 之 (教授)

A-1) 専門領域：クラスター化学、電子構造論、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 新規強磁性体・遷移金属アセチリドナノ結晶の開発
- b) 強磁性クラスター化合物 MnC_2 , FeC_2 , NiC_2 の構造と磁性
- c) 遷移金属アセチリド化合物から炭素被覆ナノ金属結晶の生成
- d) 分子クラスターイオンにおける分子間相互作用と電荷移動・エネルギー移動ダイナミクス
- e) 液体中でのクラスター形成による局所構造の発生と“Micro Phase”の生成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a), b) Mn_{12} 化合物で知られているような単一分子磁石となるサブナノメートル領域の大きさをもつ金属錯体型クラスター化合物は、そのスピン反転ブロッキング温度 (T_B) が液体ヘリウム温度程度かそれ以下である。このようなユニットを繋ぎ合わせることによって、更に高い T_B を示す系が構築できないかとの模索が進められていた。常温でも極めて長時間スピンを保持する為には、強磁性的に相互作用しあっている金属原子が少なくとも、数万から数十万個 ($10^4 \sim 10^5$ 個) 必要であり、 T_B が 1000 K 以上の粒子でなければ、スピン緩和により情報が消失してしまうからである。スーパークラスターを合成するという方針から、遷移金属原子イオンと2つの直交した電子系を持つ最小の分子系 ($C \equiv C^{2-}$) を交互に NaCl 型に集積した金属アセチリド・イオン結晶をナノ粒子として光や熱によって合成することに成功した。この合成がこれまで成功しなかったのは、原料となるカーバイド化合物の純度が通常極めて悪いこととその空気中での急激な反応性によるものと思われる。(特願2004-026797) Mn , Fe , Co , および Ni のアセチリド結晶が全て、強磁性物質であることを実証した。また、これらが 10 nm 程度の大きさになると室温磁石として振る舞い、保持力が 250 Oe 程度とそこそこの性能を示すことも明らかとなった。この内、 MnC_2 及び FeC_2 は水や酸素に対して反応性が高いが、 CoC_2 及び NiC_2 は空気中でも安定であり、水による洗浄が可能であった。高分解能電子顕微鏡及び粒子の中央部の電子エネルギー損失分光スペクトルの観測、そして赤外吸収スペクトル、EXAFS の解析から、配列に乱れを伴う数ナノメートル以下の結晶では構造が立方晶形に近く、10 K 以下の転移点を示した。これに対して、これより大きく成長した結晶では、構造が MgC_2 と同様の正方晶形となり、金属原子間の距離が長くなると同時に異方性が大きくなり、転移温度は一気に室温を超えた。これらの化合物、特に CoC_2 及び NiC_2 はイオン結晶性と共有結合性を同時に有しているためその安定性が高くなったと考えられるが、その伝導性にも興味が高まっている。
- c) これらのアセチリド化合物を溶媒中或いは真空中で 250 °C 以上に加熱すると ($C \equiv C^{2-}$) の還元力が高まり金属陽イオンが還元されて中性原子になると同時に C_2 ラジカルを生じる。金属原子は金属原子同士が結合し、軽い C_2 ラジカル ($\cdot C \equiv C \cdot$) はラジカル重合を示し、2重結合性によって縮合環ネットワークを形成する。 FeC_2 結晶の場合は特に、 α - Fe の $Fe-Fe$ 間距離 (2.866 Å) がグラファイトの C_1-C_4 間距離 (2.842 Å) と殆ど一致するので、鉄結晶界面の鉄原子に直接炭素原子が結合して、垂直にグラファイト面が成長し、3.5 nm の厚さでほぼ水平に変わり、膜成長が止まるこ

とが観測された。これを“Carbon-skinned Fe nanocrystals”と呼んでいる。即ち核の金属結晶部分と皮のグラファイト部分が化学結合によって繋がった、1分子となっているのである。従って、空気中で酸化されず、極めて安定な炭素の皮を持った鉄ナノ結晶が得られたことになる。これは、更に加熱してゆくと核の鉄部分がどんどん大きくなってゆく。しかし、皮の厚さは核の大きさによらず常に3.5 nmである。このようなグラファイト皮膜付鉄微粒子は、塩化鉄と高純度のカルシウムカーバイドから大量に、しかも安価に合成でき、工業的価値も高いと言える。(特願2004-026839)一方、電子ビーム加熱法を利用して、シリコン基板上的アセチリド薄膜にスポット加熱を行うと、サイズの揃った炭素被覆遷移金属ドット列や、ナノワイヤー描画が可能である。このような炭素被覆金属の核部分がランタノイド元素を含む合金系となれば、水素吸蔵や超伝導など興味ある物性が期待できるであろう。

- d) 気相水素結合イオンクラスターの結合様式をイオントラップ赤外光解離分光法及び理論計算法を用いて調べているが、本年は、アニリン陽イオンを主体とし、アニリン同士、アニリン陽イオンの水和クラスター、アニリン陽イオンとフランやフェノールとの π -型及び σ 型の水素結合構造を調べた。
- e) 水溶液中のN,N-ジメチルアセトアミド、或いはヘキサフルオロアセトアミドの会合構造についてX線構造解析、質量分析法、低振動数ラマン分光法、核磁気共鳴吸収法などによって詳細にしらべ、アセトアミド系ではミクロな相分離を示す系と比較的に均一に混合する両方の様式が存在することが解った。

B-1) 学術論文

N. NISHI, K. KOSUGI, K. HINO, T. YOKOYAMA and E. OKUNISHI, “Formation and Magnetic Characteristics of Cobalt-Carbon Nanocluster Magnets Embedded in Amorphous Carbon Matrices,” *Chem. Phys. Lett.* **369**, 198–203 (2003).

N. NISHI, K. KOSUGI, K. HINO and T. YOKOYAMA, “Matrix Embedded Cobalt-Carbon Nano-Cluster Magnets: Behavior as Room Temperature Single Domain Magnets,” *Eur. J. Phys. D* **24**, 97–100 (2003).

T. MICHI, K. OHASHI, Y. INOKUCHI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Spectra and Structures of $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_n\text{H}^+(n = 1-4)$,” *Chem. Phys. Lett.* **371**, 111–117 (2003).

Y. INOKUCHI, K. OHASHI, Y. HONKAWA, H. SEKIYA and N. NISHI, “Fermi Resonance Interaction in Hetero-Dimer and Trimer Ions Containing Aniline,” *Chem. Phys. Lett.* **373**, 568–574 (2003).

Y. INOKUCHI, K. OHASHI, Y. HONKAWA, H. SEKIYA and N. NISHI, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of $[\text{Aniline}-(\text{Water})_n]^+(n = 1-8)$: Structural Change from Branched and Cyclic to Proton-Transferred Forms,” *J. Phys. Chem.* **107**, 4230–4237 (2003).

T. TAKAMUKU, D. MATSUO, M. TABATA, T. YAMAGUCHI and N. NISHI, “Structure of Aqueous Mixtures of *N,N*-Dimethylacetamide Studied by Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction, and Mass Spectrometry,” *J. Phys. Chem. A* **107**, 6070–6078 (2003).

Y. HONKAWA, Y. INOKUCHI, K. OHASHI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Spectra and Structures of Aniline⁺-Furan and Aniline⁺-Phenol. Preference between π -Type and σ -Type Hydrogen-Bonded Structures,” *Chem. Phys. Lett.* **376**, 244–250 (2003).

K. YOSHIDA, T. YAMAGUCHI, T. ADACHI, T. OTOMO, D. MATSUO, T. TAKAMUKU and N. NISHI, “Structure and Dynamics of Hexafluoroisopropanol-Water Mixtures by X-Ray Diffraction, Small-Angle Neutron Scattering, NMR Spectroscopy, and Mass Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **119**, 6132–6142 (2003).

西 信之,「金属-分子ハイブリッド・ナノクラスター磁石」, *ナノ学会会報* **1**, 73–80 (2003).

B-3) 総説、著書

西 信之,「溶液中での磁性クラスターの合成」,先端化学シリーズIV「理論・計算化学、クラスター、スペースケミストリー」,丸善,第2章6節(2003).

B-4) 招待講演

西 信之,“Magnetic properties and HRTEM observation of air stable carbon-skinned Fe nanocrystals,” International workshop on “Physics on Nanoscale Magnets,” Hotel Kyoto Garden Palace, December 2003.

西 信之,“Air-Stable Iron Nano-particles with graphitic-skin 3.5nm-thick,” Japan-Taiwan Joint Seminar Toward Formation New Network Between Physics and Chemistry on the Frontiers of Material Sciences, Taipei (Taiwan), December 2003.

西 信之,「原子 - 分子ハイブリッドナノクラスター磁石の合成とそのユニークな振る舞い」,九州大学 ナノ物質合成・解析支援 講習研究会,2002年6月.

B-5) 特許

西 信之,「質量分析用インターフェース、質量分析計および質量分析方法」,特許番号:3413491,米国特許,特許番号:Pat. 6,620,624.

B-6) 受賞、表彰

西 信之,井上学位賞(1991).

西 信之,日本化学会学位賞(1997).

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会専門委員.

B-8) 他大学での講義、客員

東京工業大学,特別講義「クラスターでナノ磁石を作る」,平成15年度前期.

東京大学物性研究所物質設計評価施設運営委員.

総合研究大学院大学数物科学研究科副研究科長・評議員.

C) 研究活動の課題と展望

これまで,その存在が不明であった遷移金属アセチリド化合物の合成法を確立したが,これは,様々な点でユニークな振る舞いを示す.特徴的な性質として,高压溶液中や真空中で250 以上の加熱によって,グラファイトや無定型縮合環炭素の外皮と金属コアに分離することが明らかになったが,溶液中2種の金属,特にランタノイド金属の塩化物を遷移金属塩化物と混合して溶解させた溶液からは,遷移金属の中にランタノイド金属が合金状に分散して入って行くことが明らかになった.これは,高压溶液中でのアセチリドサブナノ結晶同士がまず融合し, C_2^{2-} イオンによる還元によって金属原子が集合化し,この過程で,合金ができてくると考えられる.電気陰性度の小さいランタノイド元素は,その1.5-1.6倍の電気陰性度をもつFe, Co, Niなどの中に原子状に分散し,ランタノイドから遷移金属への電子移動によって異金属間の結合が安定化され,ランタ

ノイド同士の集合が阻止されると考えられる。本手法によるナノ領域での合金化は 250 程度で起こり、粒子界面に炭素皮革が存在していることなどから、バルクで高温で生成する合金とは異なった構造と性質を有する化合物が生成する可能性が高い。このような新しい系の開発と構造決定および物性探索を、分析電子顕微鏡とX線構造解析等を駆使して行って行きたい。又、理論的なアプローチもまず共同研究を通して行って行きたい。ナノの世界に特有な一つの物質系の開発が可能となるであろう。これは興味ある基礎研究であると同時に、また、様々な応用とも深く関わっている。