

## Na 高濃度領域の $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ に見られる Na 原子の規則配列, Co 価数の不均一や磁性

ロシアカザン州立大物理学科 イレク マクハメドシン教授(Prof. Irek Mukhamedshin) を講師としてお招きし, 上記の表題のお話を伺った.

研究対象物質ナトリウムコバルト酸化物  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は, 携帯電話等に広く使われているリチウム電池に用いられている  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  と同じ結晶構造を持ち, Na 濃度を制御することにより多彩な物性を示すことが知られている. これは  $\text{CoO}_2$  面間の Na 濃度を変えることにより  $\text{CoO}_2$  面内の価数を制御することができるからで, Na の濃度により,

異常な常磁性状態や価数の不均一状態, 遍歴反強磁性状態など, 想像もつかない多彩な磁気的な性質を示す. 講演では, Na 高濃度領域( $x>0.5$ )の  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  における物性を, SQUID による磁化測定や X 線回折,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{59}\text{Co}$  核の NMR/核四重極共鳴(NQR)により研究した結果について報告された.

$^{23}\text{Na}$ ,  $^{59}\text{Co}$ -NMR/NQRの実験から, 今回調べた高濃度相のすべての試料において, 300K以上の高温で既に非磁性の  $\text{Co}^{3+}$  とホールが部分的に局在した磁気的な  $\text{Co}^{3.5+}$  に Co の価数の不

均衡が起こっていることを明らかにした. 特に  $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$  では考えられる  $\text{Na}^+$  イオンや  $\text{CoO}_2$  面の Co の価数が規則的に配列するパターンを示した.

大変複雑な実験結果であったが, わかりやすい説明がなされ, 講演の後にも活発な質疑応答がなされた.

### Electronic properties of the Co plane

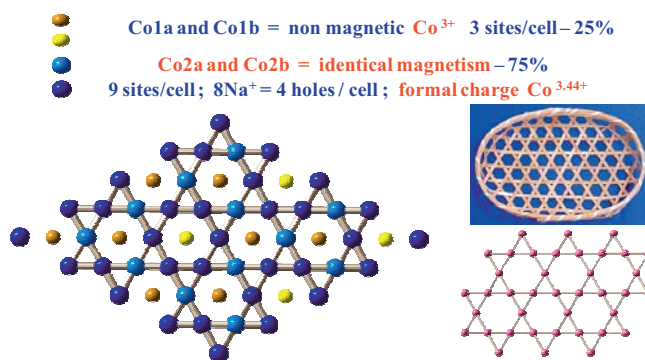
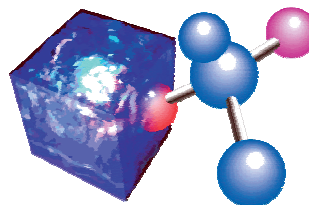


図:  $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$  で実験から示された Co-layer の電子状態. 非磁性と磁性の Co サイトが規則的に配列し, 磁性サイトの Co はカゴメ格子を形成している.



写真: 講演会の後での写真. 講演者の Irek Mukhamedsin 教授は前列右から二人目

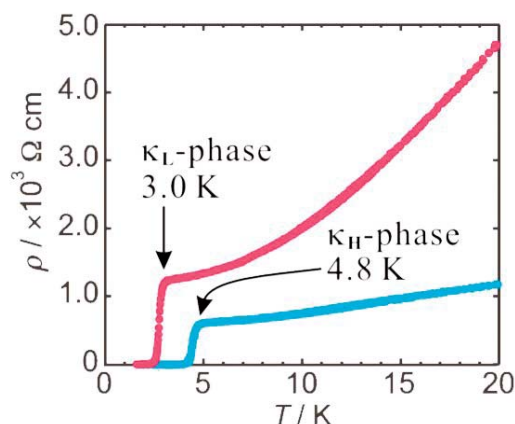
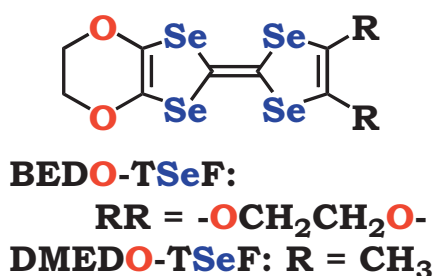


## エチレンジオキシ基を含む TSeF 誘導体による 常圧有機超伝導体の開発

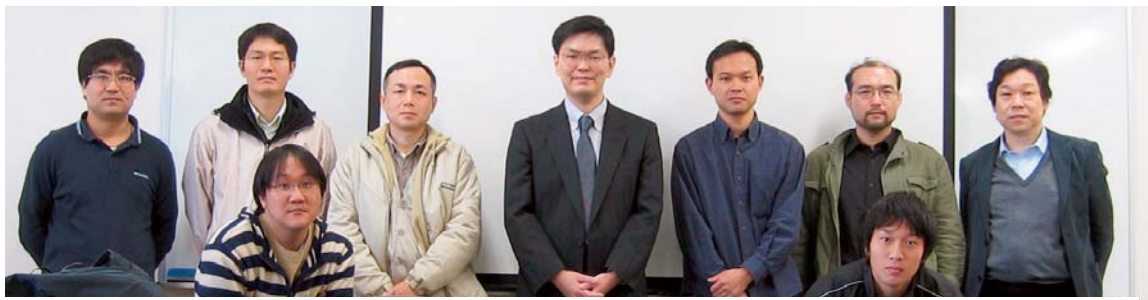
長岡技術科学大学工学部の今久保 達郎准教授を講師として招き、上記表題のお話を伺った。

水素結合を使った結晶構造制御とそれに伴う物性制御を目指し、既知有機超伝導体や類縁物質を参照しながら、新規導電性成分分子 BEDO-TSeF の合成法を開発した。この分子の錯体は対成分によらず $\kappa$ -型と呼ばれる分子充填様式を持ち、極低温まで安定な金属状態を保った。本分子を化学修飾する事を考え、DMEDO-TTF を合成した。この分子から得られる  $\text{Au}(\text{CN})_4$  との 2:1 錯体は、種々の環状エーテルを結晶溶媒として含む事が出来た。それらは結晶構造として $\kappa_{\text{H}}$ 、 $\kappa_{\text{L}}$ -型と呼ばれる 2 種類に大別される有機超伝導体であった。環状エーテル分子の種類(分子体積と分子の形状)と超伝導転移温度の相関が議論された。

質疑応答では、合成化学的な方法論・具体的な手法から、超伝導の機構まで広い範囲の内容が議論された。また、セミナーは終始なごやかな雰囲気で行われ、若手研究者への良い刺激が与えられた。



$\kappa$ -(DMEDO-TSeF)<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>4</sub>](THF)の超伝導  
転移温度近傍での比抵抗の温度変化



セミナー後のひとコマ(中央が今久保先生)

(文：理学研究科 化学教室 前里光彦，低温物質科学研究センター 矢持 秀起)