

# 目 次

ま え が き ..... i

## I 異常原子価，混合原子価を生かした機能物質

### 1 導電性酸化物 .....水崎純一郎... 2

#### 1 酸化物の導電性 2

1.1 各種金属酸化物の導電率の温度依存 2

1.2 金属導電性酸化物 3

1.3 絶縁体 3

1.4 半導体 3

1.5 導電性酸化物と遷移金属の原子価 4

#### 2 導電機構の定性的理解 4

2.1 なぜ導電率は  $10^2 \sim 10^4 \text{ S cm}^{-1}$  に収束するか 4

金属導電性 4 / 移動度と高温の極限状態  
5 / 熱活性化されたキャリアー——半導体  
と絶縁体 6

2.2 導電性酸化物の導電機構——半金属とその  
周辺 6

半金属——金属と同様の導電機構をもつが  
キャリアー濃度が小さい場合 6 / 混合原子  
価状態とホッピング伝導——電子がイオン  
に局在していて電子がイオンを飛び移り  
ながら移動する場合 7 / バンドギャップ  
の狭い半導体と高濃度の不純物を含む半導  
体 7

3 導電機構をいかにして判別するか 7

4 代表的な導電性酸化物と導電機構 8

4.1 混合原子価の利用——ホッピング伝導す  
る系 8

4.2 半金属的な伝導と珍しい原子価状態 10

5 高い導電性を示す酸化物を求めて 11

文 献 11

### 2 酸化物超伝導体の構造と銅の価数状態 .....足立吟也，今中信人，坂口裕樹...13

#### 1 超伝導の機構 13

2  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$  系(第二世代)の結晶構造と  
超伝導性 14

3  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  系(第三世代)の構造変化  
と伝導経路 14

4 酸化物超伝導体中の Cu の価数状態 16

4.1 化学分析でみた価数状態 16

4.2 XPS および AES でみた価数状態 17

4.3 測定結果をどう判断するか 20

5 希土類元素を含まない高温酸化物超伝  
導体 20

5.1 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系(第四世代) 20

5.2 Tl-Ba-Ca-Cu-O 系(第四世代) 21

文 献 22

### 3 異常原子価酸化物の電子状態と高温超伝導機構 .....山口 兆...25

#### 1 遷移金属酸化物の電子状態 25

28

1.1 遷移金属酸化物の分類 25

1.2 遷移金属酸化物におけるホール生成

1.3 遷移金属間の超交換相互作用 29

2 反強磁性的スピン整列およびスピン相

- 関 31
- 3 電荷およびスピンのゆらぎと高温超伝導 32  
文 献 35
- 4 酸化物触媒材料 .....山添 昇, 寺岡靖剛...36
- 1 金属酸化物触媒における複合効果 36  
38 / 触媒作用 39
- 2 異常原子価イオンを含む酸化物触媒 41  
2.2 その他の複合酸化物 41
- 3 原子価制御による触媒特性の改質 41  
文 献 42
- 2.1 ペロブスカイト型複合酸化物 37  
結晶構造とその特徴 37 / 酸素吸脱着挙動
- 5 センサー材料 .....荒井弘通...44
- 1 不定比性による格子欠陥と原子価 44
- 2 酸化物の導電率と酸素分圧依存性 45
- 3 添加物による空孔生成および原子価調節 45
- 4 酸化物半導体型酸素センサー 47
- 5 単独酸化物を用いた酸素センサー 48
- 6 ペロブスカイト型酸化物を用いたセンサー 50  
文 献 52
- 6 表示記録材料 .....馬場宣良...54
- 1 エレクトロクロミズム材料の分類 55  
60
- 2 エレクトロクロミズムの原理 56
- 3 EC 材料概論 56
- 4 材料各論 57
- 4.1 酸化タングステン( $WO_3$ ) 57
- 4.2 タングステンのシュウ酸錯体 58
- 4.3 タングステンのシュウ酸錯体からのタングステン化合物の化学析出膜 59
- 4.4 タングステンの過酸化錯体からの $WO_3$ 化学析出膜および電解析出膜 59
- 4.5 酸化モリブデン( $MoO_3$ ) 60
- 4.6 酸化タングステン-モリブデン複合薄膜 60
- 4.7 酸化バナジウム 61
- 4.8 酸化イリジウム薄膜のECDと各種成膜法 61
- 4.9 プルシアンブルーおよび類似化合物薄膜 62
- 4.10 希土類元素のジフタロシアン錯体および類似構造の平面型錯体 62
- 4.11 窒化インジウム(InN), 窒化スズ(SnN)および窒化塩化ジルコニウム( $ZrNCl$ ) 63
- 5 薄膜作製法 63  
文 献 64
- 7 異常原子価中間体を含む金属酵素の触媒作用 .....北島信正, 諸岡良彦...66
- 1  $Fe^{4+}$  を含む酵素 66
- 1.1 ペルオキシダーゼ, カタラーゼ 66
- 1.2 チトクロム P-450 67
- 1.3 鉄 4 価オキソポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルの反応性 69
- 2  $Cu^{2+}$  を含む酵素 70
- 3  $Ni^{2+}$  を含む酵素 71
- 4 混合原子価金属イオンを含む酵素 72
- 4.1 鉄-硫黄蛋白質 72  
フェレドキソン, ヒドロゲナーゼ 72 / アコニターゼ 73
- 4.2 複合鉄-硫黄クラスター 73  
文 献 73

8 生体系における珍しい原子価状態 .....	根矢三郎, 杉浦幸雄...76
1 ヘムおよびヘムタンパク質の異常原子価 76	80
1.1 ヘモグロビンのスピ平衡 76	2.1 ニッケル含有ヒドロゲナーゼ 80
1.2 中間2スピ状態のヘム鉄 78	2.2 ニッケル依存性メチル補酵素M還元酵素 81
1.3 高酸化状態のヘム 79	文 献 83
2 ニッケル酵素における珍しい原子価	

## II 珍しい原子価の化学

9 配位子による金属酸化状態の制御 .....	木田茂夫...86
1 配位原子の効果 86	3 結 語 92
2 立体的要因 90	文 献 92
10 異常原子価を示す化合物の ESR .....	大矢博昭...94
1 TPP-Co-Cl 系における化学種の存在様式 94	98
2 高酸化状態 [(TPP)Co <sup>III</sup> ] <sup>2+</sup> の電子状態 96	4 TPP-Fe-Cl 系における過酸化付加体 102
3 [(TPP)Co <sup>III</sup> ] <sup>2+</sup> Cl <sub>2</sub> の生成消滅の機構	文 献 103
11 異常原子価と局所構造——酸化物高温超伝導体を例として .....	大柳宏之... 105
1 EXAFS と XANES 105	2.2 EXAFS による局所構造 108
2 酸化物高温超伝導体の局所構造と電子状態 107	2.3 XANES と価数状態 111
2.1 酸素濃度と超伝導 108	文 献 113
12 珍しい原子価の電気化学 .....	松本和子... 114
1 珍しい原子価状態の金属錯体とその電気化学 114	2 金属錯体の電極触媒機能 120
1.1 大環状ポリアミン錯体 114	2.1 二酸化炭素還元電極触媒 121
1.2 Ni(III), Pd(III) ならびに Pt(III) の二核錯体 118	2.2 O <sub>2</sub> 還元電極触媒 122
	2.3 その他の電極触媒機能 126
	文 献 126
13 原子価(状態)と格子内静電ポテンシャル——イオンモデルによる複合酸化物中の原子価安定性 .....	吉村昌弘... 128
1 CeO <sub>2</sub> と他の酸化物との反応におけるセリウムの原子価変化 129	3 格子位置ポテンシャルと原子価 133
2 格子エネルギーと原子価 131	4 酸素酸塩中の原子価安定性 136
	文 献 137

- 14 スピントスオーバー錯体——とくに速いスピン状態交換について** .....前田米蔵... 138
- 1 磁気モーメントの温度変化の多様性 139
  - 2 動的スピントスオーバー錯体 139
  - 3 スピン状態転移に伴う結晶構造の変化 141
  - 4 溶液と固体でのスピン状態転移挙動の違い 142
  - 5 分子の引離しの効果 144
  - 6 ポルフィリン錯体 144
- 文 献 145
- 15 混合原子価の化学**.....佐野博敏... 147
- 1 混合原子価状態の分類 147
    - 1.1 クラス I 147
    - 1.2 クラス II 148
    - 1.3 クラス III 148
  - 2 混合原子価状態の研究手段 150
    - 2.1 光学的方法 150
    - 2.2 電気化学的方法 151
    - 2.3 X線結晶学的方法 152
    - 2.4 その他の方法 154
- 文 献 154
- 16 混合原子価のメスバウアー分光法**.....益田祐一, 佐野博敏... 157
- 1 メスバウアー分光法 157
    - 1.1 異性体シフト 158
    - 1.2 四極分裂 158
    - 1.3 磁気分裂 158
  - 2 メスバウアースペクトルにおける混合原子価状態 159
    - 2.1 Creutz-Taube 錯体 159
    - 2.2 鉄-硫黄クラスター 160
    - 2.3 ユーロピウムの硫化物 161
  - 3 分子間相互作用と原子価状態 162
    - 3.1  $\mu$ -オキシ三核酢酸鉄錯体 162
    - 3.2 混合原子価二核フェロセン誘導體 164
- 文 献 168
- 17 混合原子価錯体の電気化学——複数金属の協奏的酸化還元反応** .....松本和子... 170
- 1 多核金属錯体の電気化学 170
    - 1.1 微分パルス法による  $\Delta E_{1/2}$ ,  $\Delta E$  の求め方 171
    - 1.2 CV による  $\Delta E_{1/2}$ ,  $\Delta E$  の求め方 173
    - 1.3  $K_c < 4$  の多核錯体 173
    - 1.4  $K_c = 4$  の多核錯体 177
    - 1.5  $K_c > 4$  の多核錯体 177
- 文 献 178
- 18 ハロゲン架橋一次元鎖状 Pt, Pd, Ni 混合原子価錯体の物性** .....山下正廣... 179
- 1  $M^{II}$ - $M^{IV}$  化合物 180
    - 1.1 基底状態の構造と電子状態 180
    - 1.2 光吸収スペクトル 181
    - 1.3 共鳴ラマン散乱と発光 184
    - 1.4 電気伝導度 185
    - 1.5 圧力効果 186
    - 1.6 臭素架橋  $Ni^{III}$  錯体——SDW 状態 186
  - 2  $M^{II}$ - $M^{III}$  化合物 187
    - 2.1  $K_4[Pt_2(pop)_4X] \cdot nH_2O$  187
    - 2.2  $[M_2(dta)_4]I$  188
- 文 献 189

<b>19 スピンクロスオーバー錯体および混合原子価錯体の熱的性質</b>	..... 徂徠道夫... 191
1 熱測定の特徴 191	3 混合原子価錯体の熱的性質 195
2 スピンクロスオーバー錯体の熱的性質 192	文 献 200
<b>20 クラスターの酸化状態と構造</b>	..... 齋藤太郎... 201
1 六核クラスター化合物の酸化状態と構造 202	207
1.1 ニオブクラスター化合物 202	2.2 $[\text{Fe}_4(\text{NO})_4(\mu_3\text{-S})_4]^n (n=0, 1-)$ 207
1.2 モリブデンクラスター化合物 203	2.3 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^n$ 208
1.3 鉄, コバルトスルフィドクラスター化合物 205	3 三核クラスター錯体の酸化状態と構造 208
2 四核クラスター化合物の酸化状態と構造 205	4 クラスター骨核変換 209
2.1 $[\text{Fe}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4(\mu_3\text{-S})_4]^n (n=0\sim 4+)$	4.1 クラスター骨核電子対理論 209
	4.2 オスミウムクラスター 209
	文 献 210
<b>21 混合原子価の理論</b>	..... 神原武志... 212
1 二核錯体における分子内電子移動 212	2.3 モデルの限界と今後の問題 220
1.1 バイブロンニックモデル 212	3 三核錯体における分子内電子移動 221
1.2 原子価移動光遷移(ITバンド) 214	4 三核錯体結晶における協同的電子移動 223
1.3 2核間電子移動確率 215	4.1 モデルの説明 223
2 二核錯体結晶における協同的電子移動 216	4.2 相転位 224
2.1 モデルの説明 216	秩序-無秩序転移 224 / 局在-非局在転移 226 / 実験結果との対応および結論 228
2.2 電子局在率 $\eta_C$ および熱容量 $C_p$ の温度依存性 218	文 献 228
索 引	.....230

The Chemistry of Unusual Valence State : Anomalous Valence to Superconductivity.

ABSTRACTS .....233

著者紹介 43, 53, 75, 146