

氏 名 加 藤 恵 一

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第661号

学位授与の日付 平成15年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Development of Variable Spin Networks Based on
Oligoaminoxyl Radicals

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 小林 速男
教授 薬師 久彌
助教授 井上 克也
助教授 加藤 立久
教授 山下 正廣 (東京都立大学)

論文内容の要旨

第一章では、有機磁性体研究の背景と特色、本研究の目的を述べた。軽元素のみから得られる有機ラジカルのスピンは遷移金属と異なり、異方性の極めて小さい理想的なハイゼンベルグスピンのように振る舞う。分子の多様性・設計性に注目すると様々なスピン格子の構築が可能と考えられ、低次元反強磁性格子における量子現象の研究に適した系であるといえる。本研究では、このような観点から7種の安定オリゴアミノキシルラジカルを合成し、その結晶構造解析と磁気測定を行い、得られたスピン系の磁気物性を詳細に調べた。

第二章では、安定オリゴアミノキシルラジカルを利用したスピン格子設計について述べた。分子内強磁性的相互作用(J_F)、分子内反強磁性的相互作用(J_{AF})は π 共役系の共鳴パターンからくるスピン分極の符号と大きさにより決まる。その概念を念頭に置き、分子内に2,3,4個のラジカル部位を含む磁氣的に興味を持たれるオリゴアミノキシルラジカルを合成した。このスピんクラスターを単位として、分子間相互作用によるネットワーク形成を行うことで、スピン格子の設計が容易になると考えた。

第三章では、合成及び実験方法について述べた。

第四章では、スピン二量体を用いたスピン梯子格子の構築について述べた。分子内相互作用(J_{\perp})を梯子の「桁」、分子間相互作用(J_{\parallel})を梯子の「足」とすることで、 $S=1/2$ 及び $S=1$ の梯子格子を構築した。

$S=1/2$ の梯子格子は、 $S=1/2$ の二量体である BIP-BNO 分子を一次元的に積層させることで得る

ことができた。磁化率の温度依存性、磁化過程ともに $S=1/2$ の反強磁性梯子モデルでよく説明することができ、50 K 程度のエネルギーギャップが観測された。

ラジカル1個あたり $S=1/2$ であるが、室温程度の大きさの強磁性的相互作用で結ばれた $S=1$ ユニットを利用して $S=1$ の梯子格子を合成した。テトララジカル BIP-TENO の分子内磁気相互作用は図に示すようなスキームで表すことができ、これは $S=1$ の反強磁性的二量体と見なすことができる。これを一次元的に積層させることで $S=1$ の梯子格子を構築することに成功した。これは $S=1$ 反強磁性梯子格子の最初の合成例である。磁化率の温度依存性より磁気相互作用の大きさは $2J/k_B = -50$ K 程度 ($H = -2JS_1 \cdot S_2$) と見積もられる。磁化過程では 11.6 T のエネルギーギャップの存在が観測され、さらに 44.8~65 T の範囲で飽和磁化の 1/4 の値で磁化プラトーが観測された。

第五章では、分子内で $S=1$ と $S=1/2$ のスピン対を形成させたトリラジカル PNNBNO による、単一成分フェリ磁性体の合成とその性質について述べた。結晶中では $S=1$ と $S=1/2$ が交互に積層したフェリ磁性の梯子格子が形成された。磁化率より、桁と足の相互作用の大きさはそれぞれ -216 K、-0.6 K 程度と見積もられる。さらに鎖間でも $S=1$ と $S=1/2$ が交互に並んだシート構造を持ち、

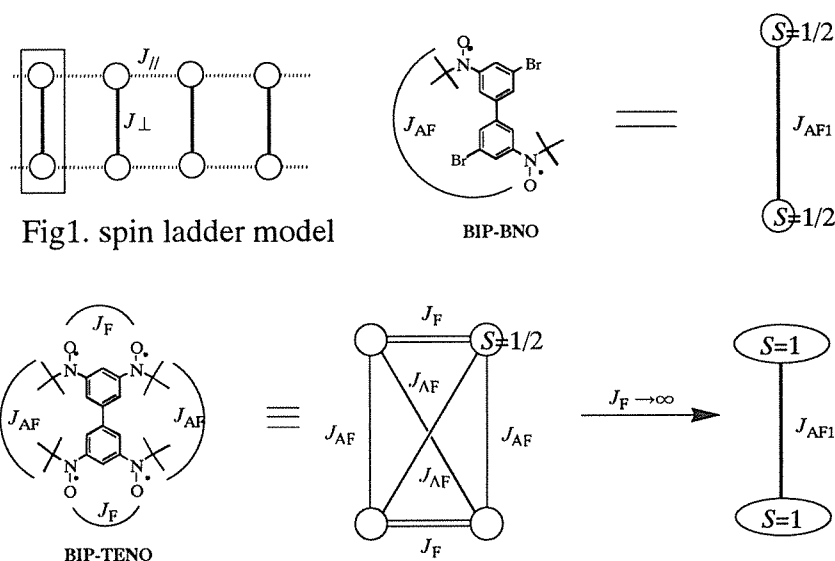
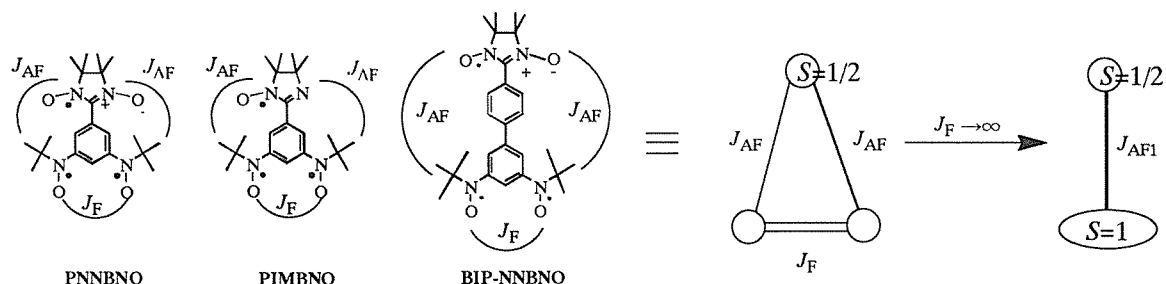


Fig1. spin ladder model

三次元的フェリ磁性配列が見られた。実際に、比熱の測定より $T_c = 0.28$ K のフェリ磁性体と判明した。これは単一成分による最初のフェリ磁性体である。

第六章では、 $S=1$ と $S=1/2$ の混合スピンの系におけるスピンプラストレーションについて述べた。PNNBNO の \square 共役系を変化させた PIMBNO、BIP-NNBNO について検討した。BIP-NNBNO においては $J_F/|J_{AF}| \sim 30$ であり、 $J_F/|J_{AF}| = 4$ の PNNBNO に比べ $S=1$ と $S=1/2$ の二量体モ



デルに近い系となっている。結晶中では $S=1$ と $S=1/2$ の交互配列によるフェリ磁性鎖が形成され、鎖間にも $S=1/2$ ユニット同士の接近が見られた。この物質の特徴は biphenyl 環のねじれにより次近接鎖間にも、 $S=1$ ユニット同士の接近がみられることである。これにより、プラストレーションをもつスピン格子と考えられる。実際、磁化率及び EPR 測定の結果は、スピンプラストレーションの存在を示唆するものである。磁化過程の測定では、5 T 程度のエネルギーギャップの存在が観測された。さらに 25 T において飽和磁化の $2/3$ の値に極めて幅の狭いプラトーが観測されており、プラストレーションとの関連に興味をもたれる。混合スピンの系は合成例は少なく、また二次元のプラストレーション系としても珍しい例である。

第七章では、本研究で明らかにした分子骨格と磁気相互作用の関係について述べた。さらに、分子内相互作用を利用したスピんクラスタの形成と、これらを単位として構築するスピン格子の設計についてまとめた。従来報告のなかった新しいスピン格子系の構築に成功し、観測された量子現象や分子磁性の特質について考察した。

論文の審査結果の要旨

加藤恵一氏は、分子内に 2 個、4 個の安定ラジカル置換基であるニトロキシドまたはニトロニルニトロキシド基を持つ 7 種類の新規オリゴラジカルを合成し、その結晶状態での磁性を詳しく解析し、1) $S = 1/2$ および $S = 1$ のスピンラダー系、2) 単一分子内に $S = 1/2$ と $S = 1$ ユニットを同時に持つ、単一分子フェリ磁性体、3) 複雑なスピン構造を持つスピンプラストレーション系を見いだしている。これらの量子低次元スピン系は、分子内相互作用および分子間相互作用を考慮して、合理的に設計されており、ほぼ設計通りの結果を得るに至っている。本研究の内容は以下のようにまとめられている。

第一章で全体的な序を述べた上で、第二章では分子内ラジカルスピン間相互作用、分子間相互作用を考慮した基本的な分子設計、第三章では実験の手順が詳しく述べられた後、第四章から各スピン系についての磁性について述べられている。

第四章は、 $S = 1/2$ および $S = 1$ の反強磁性スピンラダー系の研究についてである。新規なビフェニル骨格を持つビスニトロキシドラジカルが $S = 1/2$ スピンラダー系、テトラニトロキシドラジカルが $S = 1$ スピンラダー系になっていることが、それぞれの結晶構造、磁化率測定より明らかにされている。 $S = 1/2$ スピンラダー系の磁化率の温度依存性は、16 スピンのハミルトニアンの厳密解を求め、その結果および他の近似解を用いたシミュレーションにより、反強磁性相互作用の大きさを見積もっている。基底状態からのスピギャップの大きさは、 $S = 1/2$ 反強磁性スピンラダーの式から求めている。またギャップについては、極低温下、47Tesla までの超強磁場での磁化過程の測定より、直接求めこの値が先に求めた値と一致することを確認している。 $S = 1$ スピンラダー系の磁化率の温度依存性は、様々な近似解を用いた 60K 以上のシミュレーションにより、反強磁性相互作用の大きさを見積もっている。しかしながらこの結晶では、15 K 付近に磁気異常が見られ、この原因解明には至っていないが、20 K 以下での基底状態からのスピギャップの大きさを極低温下、47Tesla までの超強磁場での磁化過程の測定より求めている。

第五章では、単一分子内に $S = 1/2$ と $S = 1$ ユニットを同時に持つ、単一分子フェリ磁性体について述べられている。純有機フェリ磁性体はこの研究以前まで存在しないが、この原因は $S = 1$ の分子と $S = 1/2$ の分子を結晶中交互に並べることが困難なためであると考え、単一分子内に $S = 1/2$ と $S = 1$ ユニットを同時に持ち、先のスピンラダーの分子間配置を応用することによりフェリ磁性体を試みている。新規に $S = 1/2$ と $S = 1$ ユニットを持ち且つそれぞれのユニットが反強磁性的に相互作用するトリラジカルを設計、合成しその結晶の磁性を詳細に解析することにより、このものが初めての純有機フェリ磁性体であることを証明している。

第六章では、スピンラダーの分子配列と反強磁性一次元鎖配列を同時に結晶内に持つ二種類のトリラジカルを新規に設計、合成しスピンプラストレーション系の構築に成功している。詳細な磁気測定、解析の結果は、二種共に基底状態にはスピンプラストレーションは存在せず、基底一重項状態であるが、励起状態にスピンプラストレーションを持つと考えられる結果を得ている。

以上の結果は既に世界的に権威のある専門誌を含む 7 報にまとめられている。本審査委員会は全員一致で加藤恵一氏の提出論文は学位に相応しいものと判定した。

加藤恵一氏の博士論文に関する口述試験は1月29日に実施された。約1時間にわたって本人による博士論文の内容が詳細に報告され、審査委員との間で活発な質疑応答がなされた。その結果、博士論文の内容は本人を筆頭筆者とする2報の論文を含む7報の論文として公表されており、十分な新知見を含むものであること、および、専門学力も十分であることが認められた。

語学力については、論文が英語で書かれており、既発表の英語論文からも水準に達していると判断された。さらに2月5日の公開発表会では論文の主要部分についての的確にまとめた報告がなされた。この結果、審査委員全員一致して合格と判断した。