

氏 名 鈴木 健太郎

学位（専攻分野） 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第629号

学位授与の日付 平成14年9月30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 Study of Pressure Effect on Quasi-One-Dimensional
Molecule-Based Magnet

論文審査委員 主査 教授 小林 速男
教授 西 信之
助教授 井上 克也
助教授 鈴木 敏泰
教授 阿波賀 邦夫 (名古屋大学)

論文内容の要旨

有機ピラジカル 1,3-bis(*N-tert*-butylaminoxyl)benzene (BNO)は、 $Mn(hfac)_2$ との 1:1 錯体 $[Mn(hfac)_2](BNO)$ (**1**)を形成する。ラジカル NO 基が Mn に配位することで Mn がピラジカルで架橋された一次元構造をとる。ラジカル-Mn 間の強い反強磁性相互作用 J のために、これは一次元フェリ磁性鎖とみなすことができる。

錯体 **1** は $T_N = 5.5$ K でメタ磁性転移を起こす。このことは鎖間に弱い反強磁性相互作用 J' が存在していることを意味している。磁化率の解析から鎖間および鎖内の相互作用の比は $|J'|/|J| \sim 0.01$ と見積もられ、これは擬一次元(メタ)磁性体といえる。BNO の 5 位をハロゲンで置換した X-BNO (X = F, Cl, Br)も BNO 同様 $Mn(hfac)_2$ と 1:1 錯体 $[Mn(hfac)_2](X-BNO)$ を形成する。これら四種の錯体における Mn-ラジカル配位結合は距離・角度共にほぼ同一である。高温部の磁気挙動にはほとんど差が無く、これらの鎖内磁気相互作用はほぼ等しいことがわかる。しかしながら低温の磁気挙動には違いが見られた。 $[Mn(hfac)_2](F-BNO)$ (**2**)は $T_N = 5.3$ K のメタ磁性体、 $[Mn(hfac)_2](Cl-BNO)$ (**3**)および $[Mn(hfac)_2](Br-BNO)$ (**4**)はフェリ磁性体 ($T_C = 4.8$ (**3**), 5.3 K(**4**))である。鎖間相互作用の符号を含めた違いは、ハロゲン原子導入による結晶中での分子鎖の相対配置のずれと関連づけられる。

本研究では、これら一連の擬一次元分子性磁性体に対して加圧下の磁気測定を行い、その詳しい磁性を調べ、磁気相互作用について考察した。

実験は、合成した試料を Ti-Cu 製クランプ式高圧セルで加圧し、Quantum Design 社製 MPMS SQUID 磁束計を用い直流磁化および交流磁化率の測定を行った。加圧は最大 11.5 kbar まで行った。

常圧でメタ磁性を示す錯体 **1** と **2** については 7 kbar までの加圧実験を行った。加圧下においてもメタ磁性転移が観測された。転移温度 (T_N)、スピNFLIP 磁場 (H_C) は加圧に応じて単調に増大した。高温部の磁気挙動が圧力にほとんど依存していないことから、鎖内相互作用 J はほとんど圧力変化していないと考えられる。加圧に伴う T_N 、 H_C の増大は鎖間相互作用 J' の増大と関連づけられる。

4 については、10 kbar までの加圧下での磁気測定を行った。**4** の常圧における交流磁化率(測定周波数 1 Hz, 交流磁場振幅 5 Oe, 外部磁場 0 Oe)の温度依存性を図 1 に示す(実部 χ' (●)、虚部 χ'' (○))。 $T_C = 5.3$ K で χ' の発散が見られ、 χ'' が有限値をとるようになる。 T_C 以下の磁化曲線は、フェリ磁性体特有の早い飽和を示す(図示していない)。3 kbar までは、同様の磁気挙動が観測された(T_C は 3

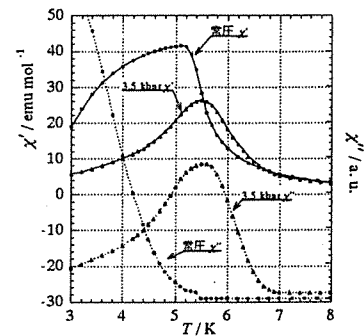
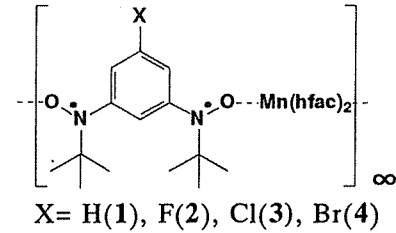


図 1 錯体 **4** の常圧および

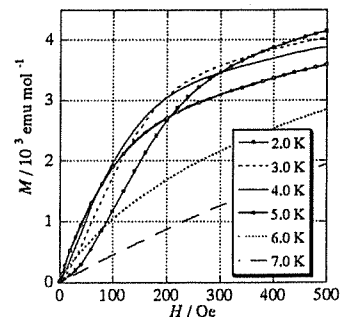


図 2 錯体 **4** の各温度中における磁化曲線 (3.5 kbar)

kbarまでに約2%増加)。3.5 kbarの圧力下では、 χ' は5.5 Kにピークを示した(図1; χ' (\blacktriangle), χ'' (\triangle))。また、5.5 K以下の磁化曲線は、S字型の立ち上がりを示した(図2)。これらの結果は、4が3.5 kbarの加圧下で $T_N = 5.5$ K, $H_C = 40$ Oeのメタ磁性体として、振る舞うことを示している。さらに高圧下においても、メタ磁性的な挙動が観測された。 T_N , H_C ともに7 kbar以下では圧力変化を示さないが、 χ' のピーク値は加圧に伴い潰れていく。8 kbar以上においては、 T_N , H_C 共に減少していく傾向が見られた。

3については、11.5 kbarまでの加圧実験を行った。2.5 kbar以下の圧力領域下では T_C における交流磁化率の発散と、 T_C 以下での磁化曲線の早い飽和と言った、フェリ磁性体に特有の挙動が観測された。転移温度は、加圧に伴いわずかに減少した(2.5 kbarで4%減少)。2.7 kbarの圧力下では交流磁化率の温度依存性はピークを示した(図3;周波数1Hz, 交流磁場振幅5 Oe, 外部磁場0 Oe, χ' (\bullet), χ'' (\circ))。磁化曲線を図4に示す。2 Kの磁化曲線は100 Oeまで早い立ち上がりを見せた後、200 Oeで急激な磁化の増大を示した。200 Oeにおける磁化の急激な増大は、メタ磁性転移と関連づけられる。80 Oe以下の磁化の値は、5 K以下では温度に依存せず、80 Oe付近で飽和する強磁性的な成分の存在が示唆される。この強磁性成分を飽和させるために、80 Oeの外部磁場を印可し、交流磁化率の温度依存性を測定したところ、 χ' , χ'' ともに5 Kにピークを示した(図3; 外部磁場80 Oe, χ' (\blacktriangle), χ'' (\triangle))。磁化曲線におけるスピントリップは、5.5 K以下に観測される。以上の結果から、3の2.7 kbarにおける振る舞いは、 $T_N = 5$ K, $H_C \sim 200$ Oeのメタ磁性体と結論できる。80 Gで飽和する強磁性成分は、 χ' の7.5 K近傍のショルダーに対応した短距離秩序と関係があると考えている。さらに高圧の挙動もメタ磁性体として理解できる。 T_N の圧力変化は9.5 kbar付近までは5.0~5.5 Kの範囲で緩やかに上昇する。10 kbar以上では $T_N = 5.6$ Kで、ほとんど変化しない。また H_C は、4 kbarまでは200 Oe付近に観測されるが、7 kbar以上では100 Oe付近に観測され、ほとんど圧力依存性を示さない。

以上述べたように、常圧メタ磁性体1と2においては、加圧に伴う転移温度、転移磁場の増大という、単調変化が観測された。また、常圧フェリ磁性体3と4においては、加圧に伴う、フェリ磁性からメタ磁性へのクロスオーバーが観測した。その圧力変化は単調でない。スピン密度の分布のある分子磁性対において、強磁性相互作用は、分子パッキングのずれにきわめて敏感と言える。

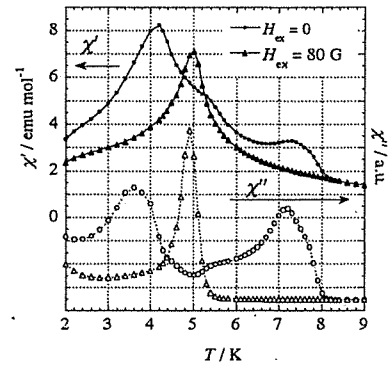


図3 錯体3のゼロ磁場および80 G中の交流磁化率の温度依存性 (χ' (\bullet :0 Oe, \circ :80 Oe), χ'' (\blacktriangle :0

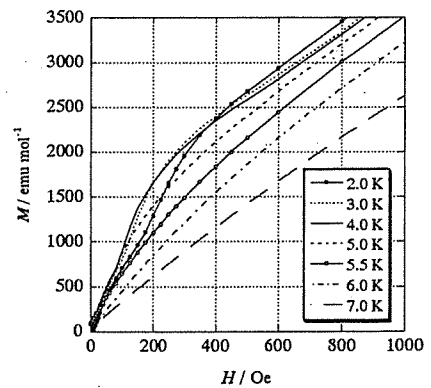


図4 錯体3の各温度中における磁化曲線(2.7 kbar)

論文の審査結果の要旨

分子磁性体には、その構成分子および結合の種類によって主に次の3種に分類される。i) 分子同士が全て Van-der-Waals 力で結びついた有機磁性体、ii) Van-der-Waals 力および配位結合で分子が結びつけられた無機—有機ハイブリッド錯体による分子磁性体、iii) イオン結合および配位結合で分子が結びつけられた無機錯体による分子磁性体である。これらのカテゴリーの分子磁性体は、その構成される結合の強さによって、圧応答性が大きく異なるものと考えられる。すなわち、弱い結合である Van-der-Waals 力や水素結合は、圧応答を受けやすく、堅い結合である共有結合、イオン結合、配位結合は比較的圧応答性が小さいと考えられる。従って上記分類中 i) と ii) に分類される分子磁性体の加圧効果が興味深い。ii) のカテゴリーに属す分子磁性体は、加圧効果を受けやすい Van-der-Waals 力(一次元錯体では鎖間相互作用、二次元錯体では層間相互作用に相当する。)と受けにくい配位結合の両方を持ち合わせているため、様々な圧応答を示すはずである。ところが、i) の加圧効果の研究は多くなされているのに対して、ii) のカテゴリーの分子磁性体の加圧効果の研究例はほとんどない。本研究では ii) の無機—有機ハイブリッド錯体の加圧効果の研究である。研究対象の磁性体は、1,3-ビスニトロキシドベンゼン誘導体と2価のマンガンイオンで構成された、同系結晶の4種類の一次元フェリまたはメタ磁性体である。

博士論文は1章 Introduction に続いて、2章 Experimental で、圧力セルの交流磁化率測定時の影響について詳細に検討されている。金属製のセルを用いて交流磁化率を測定する場合、eddy current の影響に注意する必要があるが、周波数依存性等について詳しく検討され、実際の測定に影響がないよう測定条件を決めている。続いて、3章で常圧下での磁性を述べた後、4章から加圧研究が述べられている。

まず4章では、常圧下でメタ磁性を示す、1,3-ビスニトロキシドベンゼン(BNO)と5-フルオロ置換体(F-BNO)の錯体の加圧効果について述べている。これらの錯体は、共に常圧下において、鎖間に反強磁性的相互作用が働き、メタ磁性体へ約5 Kで転移を起こすが、加圧することによって、転移温度(T_C)、強磁性転移磁場(H_C)が共に、圧に対して直線的に増大することが見いだされている。このことは、これらの錯体では、加圧によって鎖間距離が縮まり、鎖間相互作用が圧に対して直線的に増大したことを意味する。この圧応答係数を求め、他の磁性体の結果と比較している。

5章では、フェリ磁性体の5-ブロモ置換体(Br-BNO)の錯体の加圧効果について述べている。この錯体は複雑な圧応答を示し、詳細な研究の結果、0-3.5 kbar の範囲で、圧に応じて T_C が上昇するフェリ磁性、3.5 kbar-6.0 kbar の範囲が、圧に応じて T_C 、 H_C が上昇するメタ磁性、6.0 kbar-10.0 kbar の範囲が、3.5 kbar-6.0 kbar の範囲とは異なるメタ磁性領域に分類されることを見いだしている。3.5 kbar における、鎖間強磁性相互作用から反強磁性相互作用へのクロスオーバーは、錯体の分子磁性体の加圧効果では初めての現象である。

4章では、もう一つのフェリ磁性体である5-クロロ置換体(Cl-BNO)の錯体の加圧効果について述べている。この錯体も、ブロモ置換体同様の圧応答性を示すことが見いだされた。

以上の結果は、国際的な英文雑誌に3報の論文として発表され、博士論文として十分な価値を持つものであり、学位を与えるに相応しいと判定した。

鈴木健太郎君の博士論文に関する口述試験は8月22日に実施された。約2時間にわたって、博士論文内容について発表と質疑応答・討論が行われ、その結果、鈴木氏の博士論文は、困難な実験によって得られた分子磁性体の新知見について系統的に記述したものであり、学位を与え

るにふさわしいものと認められた。

語学力については、論文が英文で書かれており、既発表の英語論文等からも水準に達しているものと判断された。8月30日に行われた公開発表会においては時間の関係上、博士論文内容の一部が発表されたが、質疑に対しても的確な対応がなされた。よって、審査委員全員一致して合格と判定した。