

氏 名 岡 芳 美

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第746号

学位授与の日付 平成16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

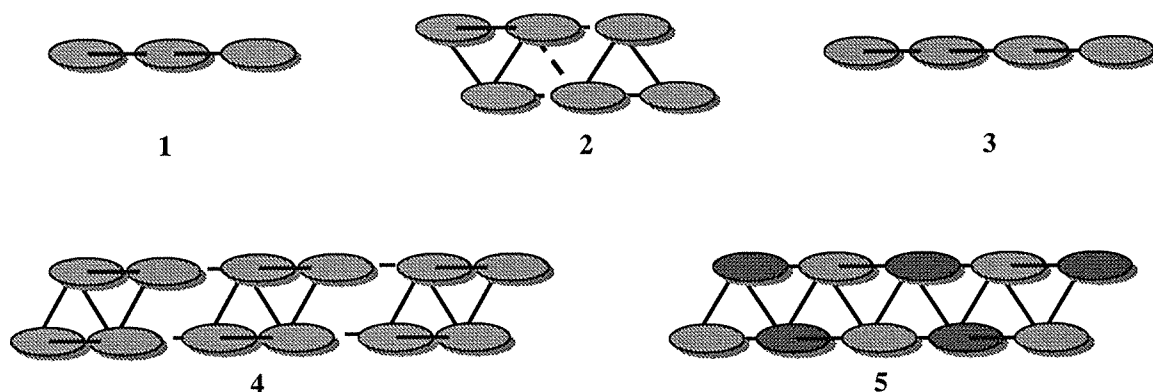
学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Studies on Structures and Magnetic Properties  
of Low-Dimensional Co(II)Complexes with  
Phenylcinnamic Acid

論 文 審 査 委 員	主 査 教授	横山 利彦
	教授	西 信之
	助教授	井上 克也
	助教授	中村 敏和
	助教授	石田 尚行（電気通信大学）

第1章では分子磁性体の背景及び本研究の目的について述べた。分子磁性体は分子がスピンを担うため、構造を適切に組み立てることによって磁性を設計、制御できる可能性を秘めている。錯体化学の分野では 1) 相互作用の型、2) 次元数、3) スピン量子数、4) 配位数、配位構造の異なる多くの有機-無機融合系について合成され物性の評価がなされてきた。近年、磁気緩和現象は分子磁性の分野で最も注目されている現象のひとつであり、低次元性や異方性を有する遷移金属錯体における構造-磁性の関係について興味が高まっている。本研究では、Co(II)イオンが一般的にイジング型スピンを取ること、水熱合成法によって通常の合成方法では得られない化合物の単結晶が得られ、フラストレーションを示すヒドロキソ錯体 that 得られる場合が多いことに着目した。 $\alpha$ -フェニルケイ皮酸(phcinaH)を用いた 6 種類の低次元 Co(II)錯体を主に水熱合成法で合成し、構造と磁性について調べた。

第2章では合成と構造について述べた。3 核錯体  $[\text{Co}_3(\text{phcina})_6(\text{quin})_2]$  (1)、2 種類の 6 核錯体  $[\text{Co}_6(\text{OH})_2(\text{phcina})_{10}]$  (2) と  $[\text{Co}_6(\text{OH})_2(\text{phcina})_{10}(\text{phcinaH})_2(\text{actn})_2]$  (3)、3 種類の 1 次元錯体、 $[\text{Co}(\text{phcina})_2]$  (4)、 $[\text{Co}_2(\text{OH})(\text{phcina})_3(\text{H}_2\text{O})]$  (5)、 $[\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{phcina})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6) (quin = quinoline) について述べた。1 次元錯体 4 は交互鎖構造を取るのに対し、5 及び 6 は 2 重鎖構造を取っている。これらのモデル図を以下に示した。



第3章では磁気物性について述べ、構造を考慮に入れた考察を行った。3 核錯体 1 は基底状態  $S = 9/2$  をとっている。さらに、磁化率の温度変化について、オクタヘドラル構造を持つ  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$  の軌道角運動量を考慮した Lines のモデルに基づいたフィッティングを行い、 $J/k_B = 17 \text{ K}$ 、 $J'/k_B = 2 \text{ K}$  と求め、クラスター内及びクラスター間に強磁性的相互作用が働いていることがわかった。2 及び 3 は構造から、すべて  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$  の 6 核錯体であり、磁化の磁場依存から  $S = 3$  に近い状態をとっている。化合物 2 については  $J_1/k_B \sim 5 \text{ K}$ 、 $J_2/k_B = 30 \text{ K}$ 、 $J_3/k_B = -90 \text{ K}$ 、化合物 3 については  $J_1/k_B \sim 0 \text{ K}$ 、 $J_2/k_B = 40 \text{ K}$ 、 $J_3/k_B = -90 \text{ K}$  と求め、スピンプラストレーションの可能性を持つことがわかった。1 次元錯体 4 と 5 はそれぞれ  $T_N = 20 \text{ K}$ 、 $T_N = 25 \text{ K}$  の反強磁性体であり、4 について 1 次元イジングモデルを用いて  $J/k_B = -52 \text{ K}$  を得た。

2 重鎖構造を持つ 6 はメタ磁性を示し、1 次元鎖方向、 $b$  軸方向が磁化容易軸となっている。6 には配位環境の異なる 2 種類の  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$  が存在し、この  $g$  の値が異なる 2

種のスピンの反強磁性的に相互作用することによって、2重鎖内にフェリ磁性が生じる。また、ゼロ磁場下においては2重鎖間には反強磁性的相互作用が存在し、 $T_N = 5.5 \text{ K}$ の反強磁性体であるが、 $H > H_c = 20 \text{ Oe}$ ではフェリ磁性へと転移を示す。この臨界磁場から鎖間( $J'$ )と鎖内( $J$ )の交換相互作用の比は $J'/J \sim 10^{-5}$ と与えられ、2重鎖同士は広い温度領域において磁氣的に十分孤立しているとみなせる。ゼロ磁場下における交流磁化率は4 K付近に周波数依存を示すピークを持ち、反強磁性状態での磁壁の移動による磁気緩和現象が観測された。アレニウス則を用いることにより、エネルギー障壁及び緩和時間は、// $b$ 方向について $E_a/k_B = 64 \text{ K}$ 、 $\tau_0 = 1.9 \times 10^{-11} \text{ s}$ 、 $\perp b$ 方向について $E_a/k_B = 89 \text{ K}$ 、 $\tau_0 = 1.8 \times 10^{-11} \text{ s}$ と求めた。さらに、30 Oeの正磁場を印加したときも同様にフェリ磁性状態での磁壁の移動による磁気緩和現象が観測され、 $E_a/k_B = 27 \text{ K}$ 、 $\tau_0 = 3.1 \times 10^{-7} \text{ s}$ (// $b$ 方向)、 $E_a/k_B = 176 \text{ K}$ 、 $\tau_0 = 1.7 \times 10^{-19} \text{ s}$ ( $\perp b$ 方向)を得た。このことは、1次元鎖方向の交換相互作用が2重鎖間と比較して大きいこと、磁壁の移動が若干起こりやすく、フェリ磁性状態では1次元鎖方向に磁区が成長していく様子を示していると考えられる。

第4章では、 $\alpha$ -フェニルケイ皮酸(phcinaH)を用いた6種類の低次元Co(II)錯体の構造-磁性の関係についてまとめた。本研究では同じ配位子phcinaを有する6種類の錯体について理論モデルを用いCo<sup>II</sup>(HS)錯体の磁性の解析を行い、磁氣的相互作用の大きさを見積もった。また、2重鎖構造等の珍しい構造を得ることに成功し、1次元系特有の磁壁の移動がメタ磁性転移前後の両方で観測された従来報告のない例について考察を行った。

本研究論文は、コバルト2価イオンから構成された分子性磁性体の水熱合成法を用いた作成と得られた様々な構造を持つ新規磁性体の磁気測定や計算機シミュレーションによる磁気構造および磁化ダイナミックスの考察を含み、以下のような構成でまとめられている。

第一章では、分子磁性体に関する一般的な序論が述べられ、第二章では水熱合成によって合成された7種類の新規磁性体の合成法および構造に関して記述されている。第三章には、それぞれの磁性体の詳細な磁気測定と計算機シミュレーションを用いた磁気構造、磁化ダイナミックスに関する考察が述べられ、第四章が全体の結論となっている。

本論文で報告されている7種類のコバルト錯体は、水熱合成法といわれる水中において高温・高圧を付加する手法で合成しており、それら錯体を直線型三核錯体 $[\text{Co}_3(\text{phcina})_6(\text{quin})_2]$ 、二つの六核錯体 $[\text{Co}_6(\text{OH})_2(\text{phcina})_{10}]$ および $[\text{Co}_6(\text{OH})_2(\text{phcina})_{10}(\text{phcinaH})_2(\text{actn})_2]$ 、三つの一次元錯体 $[\text{Co}(\text{phcina})_2]$ 、 $[\text{Co}_2(\text{OH})(\text{phcina})_3(\text{H}_2\text{O})]$ および $[\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{phcina})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (phcina =  $\alpha$ -phenylcinamate, quin = quinoline)に構造上分類し、それぞれについて合成方法、精製方法、磁気物性が報告されている。また一部の錯体では、磁気構造の推定を行っている。直線型三核錯体では、磁気測定の結果を検討することにより三つのコバルトイオン間およびクラスター間に強磁性的相互作用が働いていることを示している。またLinesのモデル計算を取り入れた独自の計算式を用いて磁化率をシミュレーションすることにより、それぞれの強磁性的相互作用の大きさを見積っている。コバルトイオンは大きな軌道角運動量を有しているため、その磁化率のシミュレーションは非常に難しいと一般には考えられているが、比較的単純な方法でフィッティングに成功している。また六核錯体では詳細に磁気物性を検討することにより、フラストレーションを持つ系の可能性があることと結論づけている。三つの一次元錯体の内、二つの $[\text{Co}(\text{phcina})_2]$ および $[\text{Co}_2(\text{OH})(\text{phcina})_3(\text{H}_2\text{O})]$ については、反強磁性転移と思われる磁化率を観測し、また常磁性領域の磁化率をフィッティングすることによりおよそその反強磁性相互作用の見積もりに成功している。残りの一次元錯体 $[\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{phcina})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ については、メタ磁性体と結論付けし、その転移温度、強磁性転移臨界磁場等の情報を詳細な磁気測定の結果得ている。またこの錯体では、交流磁化率の測定を詳細に行うことにより、磁区の移動によると思われる緩和現象を、基底状態である反強磁性状態と、磁場誘起の強磁性状態で観測している。反強磁性状態での磁区の移動によると思われる緩和現象の観測は分子磁性では初めての例である。

以上の結果は2つの専門誌に公表されており、本審査委員会は全員一致で岡芳美氏の提出論文は学位に相応しいものと判定した。

岡芳美氏の博士論文に関する口述試験は1月30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、専門知識も十分であると認められた。

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日の公開公聴会では博士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、審査委員全員一致で合格と判断した。