

氏名	まつ した みち お 松 下 道 雄
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 1381 号
学位授与の日付	平成 4 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Experimental and Theoretical Studies of Organic High-Spin Ions and Extremely Non-Rigid Ions (有機高スピンイオンおよび非剛性イオンに関する実験および理論 的研究)

論文調査委員 (主 査)
教授 志田忠正 教授 廣田 襄 教授 梶本興亜

論 文 内 容 の 要 旨

最近急速に脚光を浴びはじめた有機強磁体の一つに、芳香族 π 電子系中性分子がある。これらの中性の有機高スピン分子のスピン配列は π 電子系のトポロジーに支配されることが知られているが、中性分子をイオン化した場合のスピン配列の予測は困難で、実験的な研究も全くなかった。しかし、中性高スピン分子をイオン化したときのスピン配列を明らかにすることは、磁性とならんで重要な電導性を研究する上で基礎的に重要な課題である。そこで申請者は、有機高スピン分子のイオン種の最初の例として、メタ-フェニレンビスフェニルメチレン (m-PBPM) の正負イオンを生成し、その基底状態を ESR と ^1H -ENDOR を用いて研究した。

m-PBPM の正負イオンは、中性五重項分子 m-PBPM のジアゾ前駆体である 1, 3-ビス α -ジアゾベンジルベンゼン (1, 3-BDB) を低温ガラス固体で γ 線照射によってイオン化したものに可視光を照射して窒素分子を脱離させることによって、容易に且つ選択的に生成し得ることを見出した。これらのイオンは、77K ガラスマトリックス中で 0.03~0.6 テラスにかけて複雑な微細構造をもった X バンド ESR スペクトルを示す。このスペクトルは、強磁場近似多重項スピンハミルトニアン の解と比較することにより、スピン多重度 4 の高スピン分子種によるものであることを明確にした。

次に、この四重項スペクトルが基底状態の高スペクトル分子種にであることを確かめるため試料温度を 1.4K~77K の間で変化させたときの ESR 強度を測定した。四重項イオンの場合、考えられる基底状態としては四重項の他に二重項があるがもし基底状態が二重項であるとするとも温度の低下とともに四重項のサブレベルの占有数が減少する結果、ESR 強度が減少する筈である。実測の結果は 1.4K にいたるまで強度は増加し続けたので基底状態は四重項であることが確認された。さらにスピン量子数が 3/2 であることを裏づける事実としていわゆる extra-line を見出した。すなわち量子数が 3/2 以上の半整数の常磁性種が無秩序配向をするときには微細結合テンソルの主軸方向以外にも共鳴磁場の角度依存性に極値が現れ ex-

tra-line が見られるということがよく知られているが、実験の結果は予想どおりの磁場に extra-line が現れることが確かめられた。

次に正負イオンの基底四重項状態のスピン密度分布を明らかにする目的で ^1H -ENDOR 測定を行いその実測結果から正負イオンともに不対電子は分子面内の n 軌道ではなく、全体に非局在化した π 軌道に入ることが分かった。その分布パターンは π ラジカルに関する pairing-theorem を反映して正負両イオンでよく似ていること、また微細構造は主として 2 価炭素上の n - π 中心相互作用で決まることを考慮して微細構造定数の大きさを検討することにより、正負イオンの構造はいずれも中性 m -PBPM の場合と異なり trans-trans 型である確率が高いことも明らかになった。更に出発物質の 1,3-BDB のジアゾ基炭素の一方を ^{13}C で置換したものを別途合成し、これを用いて上に述べた手順に従い ^{13}C 置換 m -PBPM 正負イオンを生成してその ESR スペクトルを測定した。その結果、正負イオンは先に述べたように π 性であることを裏づけることができた。

以上、これまで全く研究例のなかった有機高スピンイオンをはじめて検出し、その電子状態・分子構造をほぼ解明することができた。その結果、1987年に提出された理論的予測、すなわち中性高スピン分子に電子又は正孔を注入するとスピン多重度の順位が逆転する可能性があるという点に関しては、少なくとも m -PBPM の正負イオン系では正しくないことを実証することができた。

なお、論文第Ⅱ部においては長年の課題であったメタンの正イオンをとりあげ 4~11K での一見異常な ESR スペクトル線形が non-rigid 分子を扱うのに適した Permutation-Inversion Group 理論に基づいて解析すると極めて無矛盾的に説明できることをはじめて明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は大別して二部に分かれる。前半では芳香族ポリカルベン正負イオンの実験的研究、後半では中性で T_d 対称をもつメタン分子をイオン化したときの動的ヤーン・テラー効果の理論的研究を行っている。いずれもそれぞれ単独でも十分に学位論文に値する内容であると判断した。以下にそれぞれの部についての審査結果を要約する。

一般に有機分子は無機イオンなどに比べて幾何学的対称性が低いため電子軌道が縮退することは稀でそのため Hund 則的な意味での高スピン状態を実現することは不可能である。しかし Longuet-Higgins が指摘し、伊藤、Wasserman が実証したように中性ポリカルベン類のようにメタ位で連結された π 電子系においては幾何学的対称性とは無縁のトポロジー的対称性により高スピン状態が実現可能である。近年この観点からいわゆる有機強磁性体創成の可能性が盛んに検討されるようになった。申請者の研究の前半はこのような中性有機高スピン分子に電荷を付与した際、スピン配列がどのように変化するかを明らかにするための基礎実験とその解析である。最も評価できる点はこれまで中性分子しか得られていなかった有機スピン分子を放射線照射法の巧みな利用によって荷電高スピン種をはじめて検出し、その ESR, ENDOR, 電子スペクトルなどの測定を詳しく行ってこの新しい高スピンイオンの性格を明らかにしたことである。中性高スピン分子に電荷を付与することの意義は磁性と電導性のかかわりを分子レベルで理解する上で基本的に重要であるが、対象が有機分子となると従来からの固体物理的立場での扱いは非力にな

る面が多く、この点で本研究は有機分子の新しい物性探索の基礎の一つを築いたものといえる。

後半のメタン分子のイオンに関する研究も近年、分子分光学において大きな対象となりつつある non-rigid 分子の一つである動的ヤーン・テラー活性分子に関する理論的研究である。メタンのカチオンは従来からヤーン・テラー歪み研究の好個の対象として数多く研究されてきたが、理論的予測を裏づける実験事実欠缺るところが多かった。申請者はネオンマトリックス 4~11K での ESR スペクトルの温度依存性スペクトルデータを丹念に解析し、Permutation-Inversion Group 理論を用いて一見異常に見えるスペクトルの挙動を明確に説明することに成功した。この研究は今後 non-rigid 分子の分光学的研究におけるパイロット的役割を果たし得るものと考えられる。以上、前・後半部分ともに高度の内容の論文であることにより京都大学博士（理学）の学位論文とし十分な価値をもつものと判断した。