

| | |
|----------|--|
| 氏名 | 藤井裕 |
| 学位(専攻分野) | 博士(人間・環境学) |
| 学位記番号 | 人博第111号 |
| 学位授与の日付 | 平成13年1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 | 人間・環境学研究科文化・地域環境学専攻 |
| 学位論文題目 | NMR Study on Organic Radical Antiferromagnets on Kagomé Lattice and Distorted Kagomé Lattice (かごめ格子および歪んだかごめ格子をもつ有機ラジカル反強磁性体の核磁気共鳴法による研究) |
| 論文調査委員 | (主査) 教授 後藤 喬雄 教授 前川 覚 教授 富田 博之 |

論文内容の要旨

有機分子ラジカル塩 $m\text{-MePYNN}^+\cdot\text{X}^-$ ($m\text{-MePYNN} = m\text{-methylpyridinium } \alpha\text{-nitronyl nitroxide}$, $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$) は、磁性を担う $S=1/2$ のフリーラジカルが約 10K の交換相互作用 (J_1) で強磁性的に結合したダイマーを形成し、ダイマーが相対的に弱い反強磁性的相互作用 (J_2) を介して $S=1$ の 2 次元かごめ格子構造を形成するという特徴を持つ。申請者は、この系を対象として、ダイマーのスピンダイナミクス、および、かごめ格子特有のフラストレーション効果を微視的観点から解明することを目的として、プロトンの核磁気共鳴 (NMR) についての系統的な実験と解析を行った。一方、分子鎖の長いアルキル基をピリジン環に結合させることにより、かごめ格子構造にわずかな歪みを持たせることができるが、このような有機分子ラジカル塩 $m\text{-EtPYNN}\cdot\text{I}$ と $m\text{-PrPYNN}\cdot\text{I}$ についても同様の実験を行い、格子の歪みに伴いフラストレーション効果が解消されることを見出すことにより、格子歪みの有無がスピンダイナミクスに及ぼす効果と $S=1$ のかごめ格子反強磁性体におけるフラストレーション効果に起因するスピンの揺らぎの特徴を明らかにした。

本論文は、基本的には同じであるがわずかに構造的な相違を持つ数種のラジカル塩について、0.1テスラ～7テスラの磁場域、1.2K～300K のヘリウム温度域、さらに希釈冷凍機を用いた約 50mK までの超低温度域で行ったプロトンの NMR スペクトルと核スピン-格子緩和時間 T_1 の詳細な実験の結果を述べ、その解析について論じたものである。

第 1 章では、有機分子磁性体に着目した視点と本研究の目的、および、これまでの実験的・理論的研究から明らかにされてきたかごめ格子反強磁性体の磁性について説明がなされている。次いで、本研究で対象とした有機ラジカル塩について、構造解析と帯磁率・比熱測定から得られている磁気的性質について述べている。

第 2 章は、NMR 装置の概要、緩和時間の測定原理と測定方法、希釈冷凍機の概要、及びこの測定のために製作した特殊な超低温 NMR 用試料ホルダーについて述べたものである。

第 3 章は、磁場をパラメータとしたプロトンの NMR スペクトルと緩和率 T_1^{-1} の温度依存性についての実験結果を説明したものである。概要は以下の通りである。約 2K 以上では、すべての塩についての NMR スペクトルと T_1^{-1} がほとんど同様の振る舞いを示す。スペクトルの幅は、約 2 テスラ以上の高磁場域では温度の低下につれて増大し、磁場にはほぼ比例して増大する。また、緩和率 T_1^{-1} は、高磁場に対しては J_1 と同程度の温度以下では温度低下に伴って著しく減少し、約 0.5 テスラ以下の低磁場域では、磁場の低下に伴い著しく増大する。一方、約 2K 以下の低温域では、歪みの有無がスペクトルの温度依存性に次のような顕著な影響をあたえる。歪みのない塩 $m\text{-MePYNN}\cdot\text{BF}_4$ では、低磁場域 (約 0.25 テスラ) のスペクトルの幅は、50mK の超低温に至るまで全く広がり示さず、 T_1^{-1} もほとんど温度変化を示さない。これとは対照的に、歪みのある塩では、スペクトルの幅が 2K 付近から超低温に至るまで温度に反比例して広がるとともに、 T_1^{-1} は著しく減少する。

また、 $m\text{-MePYNN}\cdot\text{BF}_4$ について帯磁率測定からゼロ磁場における非磁性的基底状態の存在と約 0.25K のギャップの存在が示唆されていることに関連して、磁場の印加によるギャップの消失と磁場の増大に伴う状態の変化について調べた結果、

約1テスラ以上の磁場中で再びギャップが出現することを見出し、その有効ギャップの大きさが磁場の増大に伴うゼーマンエネルギーの増加に比べて緩やかな磁場依存性を持つことを明らかにした。この実験は、非磁性的基底状態を持つ2次元スピングャップ系という新たな視点から行われたものである。

第4章では、実験結果の解析が行われている。スペクトルは、ダイマー間の相互作用を分子場として取り入れた計算から導出される磁場誘起モーメントの温度・磁場依存性で解釈できることを示した。ただし、 m -MePYNN \cdot BF₄で得られた、低磁場における温度依存性を示さないスペクトル幅の大部分はプロトンの核間相互作用で決まるものであると指摘している。また、緩和率は、約10K以下では、強磁性ダイマーの基底3重項-励起1重項準位に基づく緩和過程で解釈できること、特に、低磁場では、外部磁場に対して横方向のスピンの揺動が支配的になるために緩和率が著しく増大することを明らかにした。一方、高温側では、個々の $S=1/2$ のスピンの熱的に揺らぐことにより、2次元系としての特徴を反映したスピン拡散によって緩和が支配されることを示した。これらの解析から求めた2つのパラメータ、すなわち、スピン相関関数の減衰定数と空間相関を特徴づける拡散定数は、ダイマー間の相互作用 J_2 の大きさと関係づけられることを示した。 m -MePYNN \cdot BF₄について低磁場域で得た、 T_1^{-1} が超低温域まで温度依存性を示さないという結果に関しては、交換相互作用によるスピンの揺らぎに基づくフラストレーション効果に伴う揺らぎが残留することに起因すると指摘している。一方、格子歪みのある系 m -EtPYNN \cdot Iでは、超低温域に至るまでダイマーのエネルギー準位に関わる緩和過程が成り立つことを示している。最後の第5章で以上の結果をまとめている。

論文審査の結果の要旨

最近、分子設計に基づく有機ラジカル分子磁性体が数多く合成され、それに関わる磁性の研究が活発に行われている。無機化合物に現れる磁性が遷移金属イオンや希土類イオンに起因するのに対して、有機分子磁性体では分子に広がる不対電子($S=1/2$ のフリーラジカル)が磁性を担う。申請者が対象とした有機ラジカル塩 m -MePYNN⁺ \cdot X⁻(m -MePYNN= m -methylpyridinium α -nitronyl nitroxide, X⁻=ClO₄⁻, BF₄⁻)については、構造解析と帯磁率や比熱の測定から、低温で2個のラジカルが強磁性的な交換相互作用($J_1 \sim 10$ K)によって $S=1$ の強磁性ダイマーを形成し、このダイマーが弱い反強磁性的な交換相互作用(J_2)を介して2次元のかごめ格子を形成するという特異なものであることが知られており、現在、 $S=1$ の2次元のかごめ格子反強磁性体として分類されている唯一の塩である。申請者は、同塩に着目し、かごめ格子特有のフラストレーション効果を調べることを目的として、プロトンの核磁気共鳴法(NMR)について、広い温度域ならびに磁場域での系統的な実験を行い、その結果の解析を通して、 $S=1$ の有機分子かごめ格子反強磁性体におけるスピンドイナミクスについて重要な知見を得ている。さらに、構造的にわずかな格子歪みを持つ同種のラジカル塩についても同様の実験を行い、両者の比較から、かごめ格子反強磁性体におけるスピンドイナミクスの特異性を明らかにしている。本申請論文の意義は、大別すると以下のようにまとめることが出来る。

第1の意義は、かごめ格子構造を持つ数種類の有機ラジカル塩について、プロトンのNMRスペクトルと緩和率の温度、磁場依存性の詳細な実験とその解析を通して、その構造のユニットであるダイマーの形成過程を微視的視点から明らかにした点である。具体的には、ラジカル内の交換相互作用程度の温度(~ 10 K)を境として、高温側では $S=1/2$ のラジカルスピン自体の2次元的な揺らぎが、また、低温側では、ダイマーの形成に伴ってダイマーのエネルギー準位間の揺らぎが支配的になることを示した。さらに、核スピン-格子緩和過程については、約1テスラ以上の磁場域では、基底3重項-励起1重項準位を持つ強磁性ダイマー同士のフリップ-フロップ機構が、一方、低磁場ではダイマー内のエネルギー準位の重なりによって直接的緩和機構が支配的になることを明らかにした。あわせて、高温側では、緩和率が磁場に対して対数的依存性を示すという2次元系の特徴を見出すとともに、揺らぎの長波長モードの拡散定数を求めている。ここで得られた2次元系におけるスピンの拡散効果についての実験的検証は、数少ない例として高く評価される。

第2の意義は、かごめ格子構造を持つ塩とわずかな構造的歪みを持つ塩におけるNMRスペクトルの幅と緩和率について、50mKに至る超低温域での実験結果の比較から、後者の塩では、超低温においてもダイマー内の準位間の熱的揺らぎで緩和が支配されるのに対して、前者の塩では、超低温に至るまで、これとは異なる大きな揺らぎが残留することを実験的に明らかにした点である。

この残留する揺らぎについては、かごめ格子特有のフラストレーション効果に伴う量子的ゆらぎに起因すると指摘している。さらに、同じかごめ格子塩でもダイマー間の相互作用 J_2 が一桁異なる ClO_4 塩と BF_4 塩について緩和率の温度依存性を比較することにより、 J_2 の小さい系の方が磁場の影響を受けやすく磁場によるフラストレーション効果の解消が存在することも実験的に明らかにしている。現在 $S=1$ のかごめ格子系の揺らぎに対する確立した理論がなく、実験結果の解析では、通常の常磁性体に対する交換相互作用によるスピンの揺らぎに基づく磁気緩和の理論が適用されている。しかし、構造的な歪みを伴う塩についての結果と比較することにより、緩和率の温度依存性という視点から、かごめ格子特有の揺らぎを実験的に検証したことは大変重要な点であると評価される。

第3の意義は、対象とした塩のうちの $m\text{-MePYNN}\cdot\text{BF}_4$ 塩において帯磁率測定からゼロ磁場における非磁性基底状態の存在と約 0.25K のスピングャップの存在が示唆されている点に関連して、緩和率の温度依存性から約 1 テスラ以上の磁場中でギャップがあらためて出現することを見出し、ギャップが極めて小さな磁場域が約 1 テスラ以上持続したあと、ギャップが磁場に対応するゼーマンエネルギーよりも緩やかな磁場依存性を持って大きくなることを実験的に見出した点である。最近、非磁性基底状態を持つ 1 次元スピングャップ系において磁場でギャップを消失させたあとの磁場中でのスピン系の挙動が重要な研究課題となっていることに鑑みると、申請者が実験的に見出した点は、 2 次元系では全く未知の課題として新たな進展に至る端緒となり得ると判断することができる。

以上、申請論文の内容は $S=1$ の有機分子がかごめ格子反強磁性体について、核磁気共鳴の手法を駆使し、かごめ格子特有のスピンドYNAMIXS についての新たな知見を与えたものとして高く評価できるとともに、磁性に現れる多様性の一面を示した業績として、本研究科における環境物性解析論の研究に寄与するものである。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年11月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。