

氏名(本籍)	ほし の のり ひさ 星 野 哲 久 (新潟県)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 4916 号		
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Novel Quantum Spin Systems of Multi-nuclear Metal Complexes (新奇量子スピン系金属多核錯体の合成と磁性)		
主 査	筑波大学教授	理学博士	大 塩 寛 紀
副 査	筑波大学教授	工学博士	小 島 隆 彦
副 査	筑波大学教授	理学博士	齋 藤 一 弥
副 査	筑波大学教授	博士(工学)	寺 西 利 治

論 文 の 内 容 の 要 旨

本博士論文はこれまでにない新奇な量子スピン系を構築すべく、新規多核錯体の合成及び磁氣的性質について研究を行ったものである。本論文は全 4 章で構成される。Chapter 1. Introduction では分子磁性および固体物性において近年特に注目を集めている事柄、具体的には巨視的量子効果の観測・単分子磁石・単次元鎖磁石・電気磁気効果 (ME 効果) 及びマルチフェロイクスについて紹介している。

Chapter 2. では新奇な量子スピン系である、半整数スピンから構成される反強磁性的な奇数員環状錯体の合成およびその磁氣的性質について報告している。著者らは報告例の希少な奇数員環状金属錯体の合成に伴い、安定な環状有機分子であるシクロデキストリン (CD) に着目した。既報の 6 員環錯体の合成を参考に、7 および 8 員環バナジウム錯体の新規合成を行い、それぞれ X 線結晶構造解析および磁化率測定を行った。このうち 7 員環錯体 $\text{Na}_7[(\text{VO})_7\text{Na}_7(\beta\text{-CD})_2(\text{H}_2\text{O})_7]\cdot 76\text{H}_2\text{O}$ (2) については 40 mK という極めて低い温度において磁化過程の測定を行い、基底スピン状態の交差による巨視的量子効果の観測に成功した。磁化過程の解析においては、結晶構造解析の結果を基に物理モデルを仮定し、磁氣的相互作用の大きさを表すパラメータ J 値を決定した。その結果、各スピン間には非常に弱い反強磁性的相互作用 (0.26 ~ 0.60 K) が発現していることを明らかにした。また 0T 付近の磁気緩和が極めてシャープなステップを持つことを確認した。このことは熱的な緩和の他に量子スピントンネリングによる緩和が起こっていることを疑わせるものであるが、もしそうであればスピンカイラリティの関与も考えられる。

Chapter 3. ではキラルな磁性金属中心を持つ単次元鎖磁石 (SCM) の合成及びその磁氣的性質について報告している。キラル磁石は ME 効果を初めとして様々な新しい磁気光学効果を示すことが予期されており、現在大変に注目を集めている。キラルな単次元鎖磁石の報告例はごくわずかであるが、本研究では Ni^{2+} イオン周りが全て Λ 型構造である SCM, $\text{catena-}\Lambda\text{-}[\text{NiFe}(\text{CN})_3(\text{tp})\{(R)\text{-pabn}\}]\text{PF}_6\cdot 2\text{MeOH}$ (11) の合成に成功した。このキラル一次元錯体の合成においては、キラルな 4 座配位子 (R)-pabn (N,N' = bispyridylmethyl-1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine) を用いたが、アキラルな 4 座配位子 pabn を用いた場合、一次元構造ではなく 4 核環状構造を持つ錯体 $[\text{Ni}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6(\text{tp})_2(\text{pabn})_2](\text{PF}_6)_2\cdot 2\text{MeCN}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (12) が生成した。両者共に X 線結晶構

造解析および dc・ac 磁化率測定を行った結果, 11 は SCM, 12 は単分子磁石であることを明らかにした。

Chapter 4. では 1 種類の配位子 5-Br-sae (5-Bromosalicylideneaminoethanol) と塩化鉄をメタノール中で反応させることにより, 5 種類の全く異なる構造を持つ錯体を合成した。全ての錯体について X 線結晶構造解析および磁化率測定を行った。このうち鉄 2 価 7 核錯体 $[\text{Fe}^{\text{II}}_7(\text{Hbmsae})_6(\text{OMe})_6]\text{Cl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (13) は金属イオン間に強磁性的相互作用が発現し, $S = 10$ の高いスピン多重度を持つことが明らかとなった。また ac 磁化率の温度依存測定の結果, 緩和時間及び活性化障壁の見積りは出来なかったものの, 遅い磁気緩和が確認され, 単分子磁石的な挙動を示すことを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は新しい量子スピン系の構築を目的とした新規化合物の合成に成功し, その物理的性質について新しい知見を提供したものである。特に 5 員環以上の反強磁性的奇数員環の極低温磁化測定結果は, これまでに報告例のない研究成果である。さらにキラル単一次元鎖磁石の磁氣的性質については, 類似の報告例には見られない非線形磁化率の精密測定など新しいアプローチでの物性解明を試みている。磁氣的性質の究明においては, 多様な手法を用いた数値計算によって, その磁氣的システムの本質究明を試みている。以上の結果はこの分野の今後の発展に貢献するものである。

よって, 著者は博士 (理学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。