

学 位 論 文 題 名

Studies on the Structural and Magnetic Properties
of Ni(dmit)₂ Salts toward the Spin-Ladder Formation(スピニラダーを目指した Ni(dmit)₂ 塩の構造と磁性に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、分子性導電体、磁性体の研究が盛んに行われ、これまでに多くの超伝導体や強磁性体が報告されており、表題の分子も超伝導体成分として知られている。また、最近、低次元物性物理の分野において、スピニラダーが新しいトピックスとして注目を集めている。これは、スピン 1/2 のハイゼンベルグ反強磁性鎖を反強磁性的相互作用で結んだ梯子型配列のことを言う。興味深いことにこの系では、鎖の偶奇によってスピンギャップが現れ、さらに、ドーピングによって超伝導相が出現するという理論的予測が成されている。実際、銅酸化物などにおいてこれらの予測は実験的に確かめられている。一方、分子性化合物はハイゼンベルグスピン系である。そのため、スピニラダーを分子性物質へ拡張することは大変興味深く、且つ新しい。本研究ではその様な観点から研究を行う上で、表題の化合物を取り上げた。[Ni(dmit)₂]⁺は、 $S = 1/2$ のスピンを持つラジカルであることから、伝導電子源としてばかりでなく、局在スピン源としての役割をも期待できる。しかも、この分子は対成分に依存して、様々な分子配列を形成する。

スピニラダーを得るための簡単なアプローチとして次のような事が考えられる。一般に有機化合物は、結晶を形成した際、 π 軌道を重ねることによって一次元的に配列する。Ni(dmit)₂ のように分子周囲にカルコゲン原子を導入した分子は、カルコゲン原子同士の接触によって、二次元的な相互作用が可能になる。従って、この二次元的な相互作用を部分的に遮断する様な結晶設計、具体的にはカチオンの設計が、極めて重要になる。本論文では、特異な磁氣的相互作用を与える事が知られているニトロニルニトロキシドラジカルのピリジニウムカチオン誘導体 (*N*-R-PYNN)、多環ピリジニウム誘導体をカチオンとする塩を対象とした。

第二章では、最初の分子性スピニラダー物質である、*p*-EPYNN[Ni(dmit)₂]について論じた。加えて、*p*-EPYNN[Au(dmit)₂]との比較について論じた。両塩とも、M(dmit)₂、*p*-EPYNN による一次元鎖が形成されている。*p*-EPYNN 鎖はカチオン同士の間で働く静電引力によって形成されており、両塩で共通の構造をもつ。両者の塩の顕著な違いは、M(dmit)₂ 鎖の配列にある。Au(dmit)₂ 塩では一本の Au(dmit)₂ 鎖が、*p*-EPYNN 鎖によって挟まれているのに対し、Ni(dmit)₂ 塩では二本の Ni(dmit)₂ 鎖が、*p*-EPYNN 鎖によって挟まれている。結果として、前者では一本の Au(dmit)₂ 鎖が孤立しているのに対し、後者では Ni(dmit)₂ が梯子型に配列している。磁化率の測定では、両塩とも、50 K 以下の低温部で *p*-EPYNN 鎖内の強磁性的相互作用が見られるが、120 K 以上の高温部では、Au 塩が単純な常磁性を示すのに対し、Ni 塩では新たに熱活性の常磁性成分が現れる。この成分の詳細な温度依存性の解析から Ni(dmit)₂ の梯子鎖が反強磁性スピニラダーであることを見出した。分子軌道の重なり積分の計算によって、Ni(dmit)₂ フロンティア軌道に不対電子が存在することがラダー構造の形成に重要であることが分かった。

第三章では、*N*-R-PYNN カチオンのパラ体三種類、メタ体四種類の計七種類の塩について論じた。ほとんどの塩で、 Ni(dmit)_2 の平面 π 共役系を重ね合わせた二量体、あるいは擬二量体が見られる。これらの塩における二量体の配列は、大きく分けて三種類（グループ A, B, C）に分類できる。グループ A に属するのは、*p*-MPYNN 誘導体と *m*-EPYNN 誘導体の塩である。これらの塩では、 Ni(dmit)_2 二量体が完全に孤立している。グループ B に属する *m*-MPYNN 誘導体では、二量体間の $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触は、上の分子と隣の二量体の下の分子との間に存在し、その結果、ジグザグ一次元鎖を形成している。グループ C では、二本足の梯子型配列を形成している。このグループは、相互作用しているイオウの位置によって、さらに細かく二種類 (C_1, C_2) に分かれる。 C_1 に分類されるのは、同形構造を持つ、*m*-*n*PrPYNN 誘導体と *m*-*n*BuPYNN 誘導体である。これらの塩では、末端の $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触によって梯子型の鎖を形成している。 C_2 に分類されるのは、*p*-*n*BuPYNN 誘導体である。この配列は、配位子の環の周辺のイオウ同士の接触によって形成されている。スピラダー、*p*-EPYNN[Ni(dmit)_2] もこれに分類される。 C_1 と C_2 に分類される塩は、磁化率の挙動が全く異なる。 C_1 では、二量体内の相互作用のみが支配的であるのに対し、 C_2 では、二量体内だけでなく、二量体間の相互作用も重要で、その結果、スピラダーが形成されていることが分かった。また、これらの塩の中から Ni(dmit)_2 成分の常磁性-非磁性転移や二量体-ラダー転移を示す物質が新たに見出された。

第四章では、閉殻の四種類のピリジニウムカチオンとの塩について論じた。これらの塩では、結晶を形成した際、カチオンは単に電気的中性を保つ存在であり、それらの間に相互作用が働くことは無い。従って Ni(dmit)_2 は比較的自由に相互作用することが可能となる。その結果、これらの結晶中では、分子の長軸方向にずれた一次元鎖が形成され、さらにそれらの横方向の $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触によって二次元的シートが形成されていることが分かった。

第五章では、4,4'-pyridylpyridinium との塩について論じた。結晶中では、水素結合によってカチオンが一次元鎖を形成しており、 Ni(dmit)_2 は π 共役系を重ねた二量体を形成するが、二量体間にはさらに二次元的な $\text{S}\cdots\text{S}$ 接触が見られる。磁性は二量体型であったが、この系で見られた比較的高い導電性から Ni(dmit)_2 の単純塩へのドーピングの可能性が示唆された。

以上の塩の構造の比較から、カチオン間の引力的な相互作用の有無が Ni(dmit)_2 の π 共役系を重ねた二量体の形成に重要な役割を果たしていると考えられる。カチオン間に引力的な相互作用が働く場合、 Ni(dmit)_2 の配列はある程度制限され、それ故、その中で最も安定と考えられる二量体を形成し、逆に引力的な相互作用が無ければ、 Ni(dmit)_2 間の相互作用が優先的に働き、二次元シートが形成され、その隙間にカチオンが入り込むのであろう。以上の結果から、 Ni(dmit)_2 のスピラダーを得るためには、カチオン同士の相互作用が可能な官能基をもち、さらにラダー間の相互接触を断ち切るために、分子周囲に、アルキル基のような置換基をもつカチオン設計が必要である様に思われる。これに加えて、カチオンが一次元鎖を形成する事がまたラダー構造の実現には重要であると考えられる。

以上の通り、本論文では、 Ni(dmit)_2 を用いた分子性スピラダー錯体の作成に成功し、ドーピングも視野にいた Ni(dmit)_2 スピラダー錯体の結晶設計を提案した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 辺 保

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 日 夏 幸 雄

副 査 講 師 内 藤 俊 雄

学 位 論 文 題 名

Studies on the Structural and Magnetic Properties of Ni(dmit)₂ Salts toward the Spin-Ladder Formation

(スピンのラダーを目指した Ni(dmit)₂ 塩の構造と磁性に関する研究)

最近新しい低次元磁性体として、スピンのラダーが注目を集めている。これは反強磁性相互作用でスピンが梯子型に配列した磁性体を指すが、スピンのギャップの生成・消滅や超伝導の出現など興味ある理論的予測がなされている。実験的研究も活発に行なわれているが、現在のところ研究対象は銅酸化物等の無機化合物に限定されている。一方、多様な結晶設計が可能な分子性物質を対象とした導電性、磁性の研究も盛んに行なわれ、様々な構成分子がこれまでに合成されてきた。表題の化合物もそのひとつで、超伝導体成分となることが知られている。この分子は平面π共役系の周辺にイオウ原子が複数あり、π電子系の分子間接触が分子面の積み重なり方向だけでなく、分子面に沿った方向にも可能となる。申請者は、このような特徴をもつ表題化合物のアニオンラジカル、[Ni(dmit)₂]^{•-} (dmit = 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)、をスピン源として用いた場合、カチオン成分の設計によって、一次元と二次元の間となるスピンのラダー構造が構築できるのではないかと考えた。本論文の分子性物質でスピンのラダーを構築しようという試みは極めて新しく、画期的なものである。

具体的には、アニオン成分の配列制御のために、種々のカチオンを設計・合成し、Ni(dmit)₂ との塩の単結晶成長を行なっている。結果として、13種類の結晶を得ており、それぞれについて X 線構造解析・磁化率測定を行ない、実際、分子性物質としては初めてのスピンのラダー構造をもつ結晶を見い出している。

本論文ではまず、スピンのラダーとなった *p*-EPYNN[Ni(dmit)₂] (*p*-EPYNN = *p*-*N*-ethylpyridinium α-nitronyl nitroxide)の構造と磁性について、アニオンに不對電

子の無い p -EPYNN[Au(dmit)₂]を参照物質として比較検討している。結晶中では、両塩ともカチオン成分が共通の構造となっているのに対して、Au(dmit)₂は一次元鎖となり、一方 Ni(dmit)₂は二本足の梯子鎖を形成している。カチオン成分の磁性も両塩ともに共通であるが、非磁性の Au(dmit)₂に対して、Ni(dmit)₂は反強磁性スピンラダーとなっていることが磁化率の測定により示された。申請者は、この構造の違いが Ni(dmit)₂のフロンティア軌道に存在する不対電子に起因することを分子軌道の重なり積分の計算により明らかにしている。

次いで、Ni(dmit)₂がスピンラダー構造を形成する条件を探るために、他のニトロニルニトロキシド誘導体カチオンや多環ピリジニウム誘導体との塩の構造・磁性について詳細に検討している。その結果、カチオン間に磁気交換相互作用、静電引力、水素結合といった引力的な相互作用が働く場合、結晶中で Ni(dmit)₂が分子面を重ねた二量体単位を形成し易く、カチオン間に引力的な相互作用が無い場合、二次元シート構造となってしまうことを見い出している。また、結晶中で二量体単位が形成される場合、さらに二量体の配列によって、A: 二量体が孤立、B: 二量体間の一部のみの接触によるジグザグ鎖の形成、C: 二量体間の梯子型の分子間接触、と分類される。A、Bの場合、磁性は二量体モデルで良く再現されるが、結晶構造上 Cに分類される塩でも磁化率の挙動が二量体モデルで説明できるものもあり、磁気交換相互作用に有効な分子間接触が存在するときのみ、スピンラダーが実現されることを見い出している。また、これらの塩の中には、Ni(dmit)₂成分の常磁性－非磁性転移を示す結晶や二量体－スピンラダー転移を示す結晶を見つけており、低温 X線回折により転移前後の構造との対応も調べている。後者は特に二量体型とスピンラダー型の境界領域に位置し、今後のスピンラダーの理解に貢献するものと考えられる。

以上申請者は、分子性物質でスピンラダーを構築するという、新しい画期的な研究を成し遂げ、さらに、スピンラダー実現に向けての指針を検討しており、今後の物質設計に重要な貢献をするものと評価される。また、本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員一同は申請者が博士（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。