

学 位 論 文 題 名

# Study of Spin-Glass-Like Magnetic Properties of Poly(phenyl)acetylene

(ポリフェニルアセチレンのスピングラス的磁気特性の研究)

## 学位論文内容の要旨

スピングラスの研究はそれが貴金属の中に磁性不純物を少量混ぜた系で発見されて以来様々な興味深い現象を提供してきた。例えば”エイジング”や”スローダイナミクス”である。これらの現象を解明するために理論・実験の両面から様々な試みがなされてきて、一定の成果をおさめている。最近になって”若返り”効果が CuMn で発見され新たな注目を集めている。しかしながら研究の主な対象は無機物のスピングラス系であった。一方、分子磁性の研究が近年特に盛んになってきている。これは、原子を自由に組み合わせて新しい磁性を持った分子が作れる可能性があるからである。特に有機化合物は P 電子が主要な役割をになっているため、新しいメカニズムに支配された新しい磁性体を創りだせる可能性に富んでいる。しかしながらその研究の中心は強磁性体をつくり出すことであった。スピングラスはその特異な性質のため新しいタイプのデバイスを創りだせる可能性がある。さらに、近年スピントロニクスまたは”スピントロニクス”に注目が集まっている。これは、例えば半導体のキャリアにスピンの自由度を導入することにより全く新しい機能を付け加えようというものである。即ち、スピントロニクスはその材料を従来の材料である無機物から有機物へと拡張しようとしている。ポリフェニルアセチレン(Poly(phenyl)acetylene: PPA)はその不対電子の数を cis-trans 変換によってコントロールすることができ、また非常に特異な磁性を示す点から注目を集めている。さらに、PPA の高次構造であるナノホールカラムナ-はナノ構造物質としても注目を集めている。本研究の目的は、PPA の磁気的性質を明らかにすること及び得られた結果を従来のスピングラス理論の立場から解釈することにある。

まず PPA の磁気的特徴を把握するために、磁化の温度依存性を測定した。測定には SQUID を使用した。磁化の温度依存性を測定するにあたって、0 磁場中冷却(ZFC)と磁場中冷却(FC)の二種類の方法をとった。その結果 ZFC の磁化の 60 K と 130 K に二つのカスプが現れた。また FC の測定において磁化が高温側のカスプから分岐していくのが測定された。この結果は一軸異方性を持つハイゼンベルグ型スピングラスとして解釈できる。また高温相の決定の為に 300 K でヒステリシス曲線を測定してみたところ、残留磁化と保持力を持ったヒ

ステリシス曲線が測定され、かつその磁化の値が通常の強磁性体の 1/10 程度になっていた。この結果より、高温相は常磁性ではなく弱強磁性と思われる。この弱強磁性は傾角反強磁性から出てくるものと思われる。スピングラス性を示すメカニズムとしては、一次元鎖内および鎖間の相互作用にフラストレーションがあるためと思われる。

次に、磁化の磁場依存性について述べる。磁化の磁場依存性を調べるためにまずヒステリシス測定を 45 K で行ったところ、通常のスピングラスとは違った  $\gamma$  型の開いたヒステリシス曲線が得られた。これは、単純な測定時間によるエイジング現象とは異なることを、測定時間の間隔等を変えて測定し確かめた。 $\gamma$  型のヒステリシス曲線は、高温側のスピングラス転移点即ち 130 K 近傍で現れ始めること、またヒステリシスの開きが現れる印加磁場にはしきい値がないことが分かった。さらに、印加磁場を初磁場と反対方向にかけることにより、より大きくヒステリシス曲線が開くことも分かった。また、ヒステリシス測定を行うサイクルを繰り返すと、最終の磁化の値が徐々に増加していき、その増加量は 0 でない有限な値に収束することが分かった。このような現象は、我々が知る限り初めてのものである。

次に、磁化の時間発展の様子および熱残留磁化(TRM)をとをとしてダイナミクスを解析した。まず、時間依存性はどちらも通常のスピングラスの log 則ではなく、root 則に従っていることが分かった。さらに TRM の decay rate は高温側カスプ温度より減少していき低温側カスプ温度以下ではほぼ一定になることが分かった。これは、一軸異方性を持つハイゼンベルグ型スピングラスのモデルでは以下のように解釈される。Longitudinal スピングラス転移点で容易軸方向のモーメントは凍結しているがその他の方向のモーメントは徐々に凍結していくために温度を下げると decay rate が徐々に小さくなっていく。Mixed スピングラス転移点を過ぎると容易軸方向以外の方向のモーメントも凍結するため decay rate はほぼ一定になるものと思われる。さらに、TRM の時間変化をいわゆる二準位モデルでスケーリングするとスムーズな関数にのっていることが分かった、これはこの系の緩和がトンネル効果ではなく熱的励起で支配されていることを示している。

次に H-T 相図を決定した。この結果によると PPA はいわゆるハイゼンベルグ型スピングラスが示す Gabay-Toulouse line(GT-line)に従うよりもむしろイジング型スピングラスが示す de Almeida-Thouless line (AT-line)に近い。異方性の存在する場合のハイゼンベルグ型スピングラスは、AT-line に近い H-T 相図が得られることがわかっており、この点でも一軸異方性を持つハイゼンベルグ型スピングラスと矛盾しない。

本研究において明かとなった PPA の磁氣的性質は、PPA のスピングラス的特性の発現メカニズムへの示唆を与えると共に、その応用の可能性を示すものとして意義がある。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 武 藤 俊 一

副 査 教 授 郷 原 一 寿

副 査 助 教 授 田 畑 昌 祥

学 位 論 文 題 名

## Study of Spin-Glass-Like Magnetic Properties of Poly(phenyl)acetylene

(ポリフェニルアセチレンのスピングラス的磁気特性の研究)

近年、半導体スピンエレクトロニクス、或いはスピントロニクスに対する関心が高まっている。半導体エレクトロニクスにおいて従来、表にでなかったスピンという自由度を積極的に利用することにより電子情報通信技術におけるブレークスルーがもたらされる可能性がある。ある意味ではスピントロニクスが従来の金属或いは金属酸化物から、新しい材料に選択の幅を拡げつつあるといえる。

高分子もまた、スピントロニクスの有望な材料であり、 $\pi$ 共役鎖のラジカル或いは置換基におけるラジカルがスピンをもたらす。実際、高分子磁性の研究が最近特に盛んになっている。

半導体、高分子ともに磁性研究の中心は強磁性体にあった。これに対し、スピングラスもまた極めて興味深いスピン物性を有する。希薄磁性金属における“エージング”或いは“スローダイナミクス”といわれる現象は当初から注目を浴びてきたが、近年では CuMn 系のような古典的な材料でも、いわゆる“若返り現象”と呼ばれる不可思議な現象が見つかり、再び脚光をあびている。

本論分で扱う高分子 Poly (phenyl) acetylene (PPA)は分子化学専攻の田畑助教授により重合されたもので、結晶状態ではナノカラムナーといわれる擬ヘキサゴナルなナノ構造を有する。また田畑助教授によりスピングラス的な特異な磁気特性、すなわち磁化の温度依存性におけるカスプ、および時間と共にゆっくり変化する電子スピン共鳴スペクトル、をもつことが報告されているものである。

本論文の著者は、SQUID を用いた PPA の磁化測定により、PPA のスピングラス的特性を詳細に検討し、スピングラスの特性を確認した。これらの部分については、従来のスピングラス理論でいう、1 軸異方性をもつハイゼンベルク・スピングラス模型で説明ができることを明らかにした。さらに従来のスピングラスとは異なる現象を見出した。特に低温での磁場—磁化曲線が  $\gamma$  の形をした閉じないループを示すこと、および磁場のサイクルを繰り返すと、このループがサイクル依存性を示すことを初めて明らかにした。このような現

象は筆者らの知る限り従来のスピングラスでは報告されていないものである。

本論文は全8章から構成されている。

第1章では、序論として著者の研究スタンスを述べている。

第2章は、従来のスピングラスについて、実験理論の両面において確立した部分をまとめている。

第3章ではPPAの磁化の温度依存性を調べた。ゼロ磁場冷却に2つのカスプが見られ、また高温側のカスプにおいて磁場冷却とゼロ磁場冷却の磁化曲線が分離を始めることを確認した。これらはPPAがスピングラス的特性を有することを示す。また、従来のスピングラス理論でいう、1軸異方性をもつハイゼンベルク・スピングラス模型で説明ができることを明らかにした。

第4章では磁化の時間変化を検討した。この結果スピングラス特有のゆっくりした緩和、いわゆるスローダイナミクスが見出された。スピングラス的特性の1つであるが、時間依存性は時間の平方根に従い、従来のスピングラスの対数則とは異なることが分かった。

第5章では高温側のカスプについて磁場—温度相図を求め、カスプ温度の磁場依存性が1軸異方性をもつハイゼンベルク・スピングラス模型と矛盾しないことを確認した。

第6章では磁化の磁場依存性を調べた。低温での磁場—磁化曲線がガンマの形をした閉じないループを示すこと、および磁場のサイクルを繰り返すと、このループがサイクル依存性を示すことを初めて明らかにした。

第7章では、前章で得られた特異な磁気特性の集積回路への応用を議論した。

第8章は結論である。

これを要するに、著者は高分子ナノ構造のスピングラス的特性を詳細に検討することによって従来のスピングラス理論に基づいた解釈を与えると同時に、開いた磁化曲線とそのサイクル依存性という極めて興味深い現象を発見した。この知見は応用物理学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。