

学位論文題名

Structural and magnetic properties of
three-dimensional copper compounds with equilateral
S=1/2 triangles $\{[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\mu_3\text{-OH})\text{X}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{2H}_2\text{O}\}_n$
(X=Cl, Br, 0.5SO₄, 0.5SeO₄, 0.5(OH)0.5Cl,
trz=1,2,4-triazolate)

(S=1/2正三角構造を持つ3次元銅化合物 $\{[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\mu_3\text{-OH})\text{X}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{2H}_2\text{O}\}_n$ (X=Cl, Br, 0.5SO₄, 0.5SeO₄, 0.5(OH)0.5Cl,
trz=1,2,4-triazolate) の構造と磁性に関する研究)

学位論文内容の要旨

磁性は長年にわたり多くの研究がなされてきたにもかかわらず、現在でも新たな発見が続く魅力的な研究対象である。近年の研究では強い量子効果が磁性に影響を及ぼす量子スピン系や不対電子どうしの磁気的な競合をもつスピンプラストレーションと呼ばれる現象が注目されている。これらは絶対零度でも3次元磁気相転移、つまりネールオーダーを起こさないなど特異な磁性を生み出すことが予想され、多くの研究がされてきている。磁性は不対電子の並び方で決まる。換言すれば金属原子の並び方、つまりスピン模型が磁性を決定する。長年、磁性は無機化合物を研究対象に、多様なスピン模型について研究がされてきた。近年新たに Metal-Organic Frameworks (MOFs) と呼ばれる物質群が磁性の研究対象として周知されてきている。MOFs は金属原子が有機配位子と組み合わせることにより、独特なスピン模型を提供してくれる。その例は1次元～3次元構造やらせん構造といった多岐にわたり、中にはこれまでにない型のスピン模型も含まれる。このことは MOFs を用いて新たな磁性の発見ができる可能性があることを意味している。

そこで本研究は特異な磁性の発見を目指して、特徴的なスピン模型を持つ MOFs の探索とその磁性の研究を新規銅—トリアゾール化合物を用いて行うこととした。本論文では全6章のうち3～5章で構造決定、構造変換、そして磁性という3つの主題について述べている。

第3章では今回の研究対象となる銅—トリアゾール化合物 $\{[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\mu_3\text{-OH})\text{X}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{2H}_2\text{O}\}_n$ (trz=1,2,4-triazolate) の合成と構造決定を EXAFS, TG-DTA, X 線、中性子線回折などを用いて行った。有機配位子であるトリアゾールは金属原子と最大3配座可能であることから、多様な結晶構造の MOFs を作ることが知られており、今回トリアゾールを用いることで特徴的なスピン模型の構築を期待した。この結果、新規化合物 X=Cl (1), Br (2), 0.5SO₄ (3), 0.5SeO₄ (4), 0.5(OH)0.5Cl (5) を見出した。構造決定の結果、こ

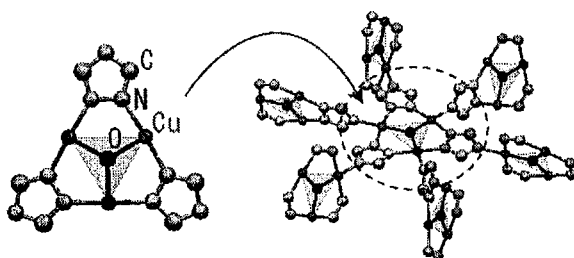


Fig. 1 Building block of Cu(II) regular triangle unit and seven units. Green colored triangle is composed of Cu(II) ions.

これらの化合物は全て同じ骨格構造を作っていることが明らかになった。ここで、アニオン配位子 X は直接的には骨格形成に関わらず、銅の axial 位に配位していることがわかった。この骨格は正三角銅（三核ユニット） $[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\mu_3\text{-OH})]$ を 1 単位に持ち、全ての三核ユニットが等価な 3 次元ネットワークで繋がるというめずらしい結晶構造を持っている (Fig.1)。磁性の観点から見ると、銅正三角構造はスピンプラストレーションを作る条件を満たしている。一方で 3 次元ネットワークが存在するので、ここではプラストレーションと 3 次元ネットワークの共存がどのような磁性を発現させるのかが今回の最大の関心事である。このようなスピン模型についての詳細な議論はこれまでにない。このことは正に MOFs を用いて独特なスピン模型を見出すことができたといえる。構造決定に際しては水分子やアニオン X のディスオーダーがみられた。また、ディスオーダーした水分子は温度変化により可逆的に脱着する特徴をもつ。これらの構造特性は今回の MOFs が結晶構造中に大きな空間を持つことと関連している。

第 4 章では得られた MOF を構造変化させることによる、新たなスピン模型の探索を試みた。ここでは MOFs 中の配位子トリアゾールが pH 環境に応じて金属に対する配座数を 3 から 2 へと、制御できる特長を利用した。つまりトリアゾールの配位状況の変化により誘発される構造変化を期待した。今回まず、水に懸濁した粉末試料の pH を塩基性から酸性へと調整したところ、強酸性条件では化合物 1 ($\text{X}=\text{Cl}$) と 2 ($\text{X}=\text{Br}$) に構造変換を示唆する顕著な色の変化が見られた。粉末 X 線回折による同定の結果、どちらの MOF も共に 1 次元構造をもつ別の MOF $[\text{CuX}_2(\text{H-trz})]$ に構造が劇的に変化していることを見出した (Fig.2)。さらに、構造変換後の一次元構造はすでに良く知られたスピン模型であり、新たなスピン模型の発見という目的に沿うものではなかったが、別の注目すべき現象を見出した。すなわち、構造変化は可逆的に、固体状態で起こることである。MOF を使った固体構造変換はこれまでいくつかの報告がされているが、いずれも本研究で実現した 3 次元と 1 次元の大きな骨格の変化を伴うものではなく、今回見出した構造変換が MOF の柔軟性を利用した重要な成果であると考えられる。この変換は、変換前後の局所的構造が本質的には類似していることで、お互いが鋳型として働いたことが原因であることを見出した。

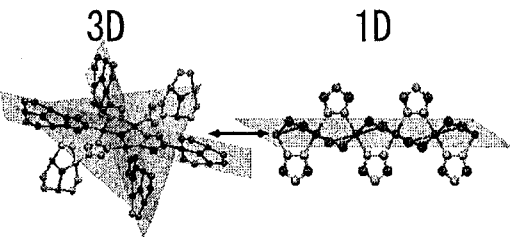


Fig. 2 Structural change between a three-dimensional (3D) network and a one-dimensional (1D) chain structure.

第 5 章では本研究の根幹となる磁性の研究を行った。ここでは、磁化率、比熱、固体 NMR 測定により、磁気相互作用の強さ、アニオン配位子 X の違いによる磁性への影響、そしてスピンプラストレーションと 3 次元ネットワークの共存がどのような磁性を発現させるかを調べた。研究の結果、これらは共通して三核ユニット内の強い反強磁性的相互作用 ($12\text{J}\sim 200\text{K}$) をもち、 20K 以下において磁気転移が発生することを見出した (Fig.3)。磁気転移は三核ユニット間の相互作用によるものである。それぞれの化合物を比較すると 20K 以上の温度では類似した磁気挙動を示す一方で、 20K 以下では化合物 4 ($\text{X}=\text{0.5SeO}_4$) のみに大きな磁性の相違が見られた。化合物 4 は磁気転移温度が他よりも明確に低く、磁気転移温度以下では弱強磁性的挙動を示す。この結果は化合物 4 のアニオン配位子である SeO_4 イオンが他のアニオンより大きく、骨格構造の対称性を下げるサイズ効果のためと考えられる。4 以外の化合物で見られた磁気転移は一見ネールオーダーのように見えるが、一方で、エントロピー変化等からはこの磁気転移によっても完全にスピンの秩序化していないことが分かった。このような磁性を系統的に解決する理論はこれまでになく、プラストレ

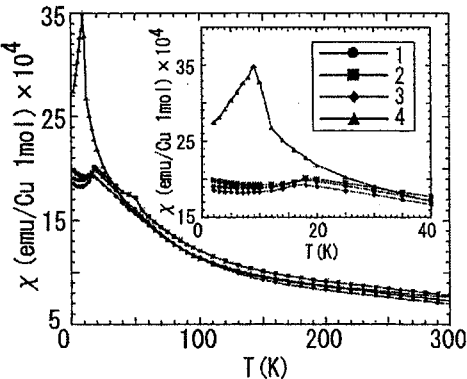


Fig. 3 Temperature dependence of magnetic susceptibility for 1~4.

ーションと 3 次元相互作用の共存による新たな磁性を見出した可能性が高いといえる。

以上、本研究により新たな銅・トリアゾール錯体を発見し、その独特な結晶構造に加えて、興味深い構造特性と磁性を見出した。構造の視点からはめずらしい結晶構造とスピン模型をもつ MOFs を合成することができた。得られたスピン模型はこれまでにない独特なものである。また今回検証された固体での劇的な構造変換やスピンプラストレーションと 3 次元ネットワークの共存による磁性は、これまでに報告されておらず、MOFs および磁性の両研究の更なる発展に寄与することが期待できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 武 田 定

副 査 教 授 稲 辺 保

副 査 教 授 日 夏 幸 雄

副 査 教 授 鈴 木 孝 紀

学 位 論 文 題 名

Structural and magnetic properties of
three-dimensional copper compounds with equilateral
 $S=1/2$ triangles $\{[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\mu_3\text{-OH})\text{X}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$
($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, 0.5\text{SO}_4, 0.5\text{SeO}_4, 0.5(\text{OH})0.5\text{Cl}$,
 $\text{trz}=1,2,4\text{-triazolate}$)

($S=1/2$ 正三角構造を持つ3次元銅化合物 $\{[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\mu_3\text{-OH})\text{X}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, 0.5\text{SO}_4, 0.5\text{SeO}_4, 0.5(\text{OH})0.5\text{Cl}$,
 $\text{trz}=1,2,4\text{-triazolate}$)の構造と磁性に関する研究)

磁性は長年にわたり多くの研究がなされてきたにもかかわらず、現在でも新たな発見が続く魅力的な研究対象である。近年では強い量子効果が磁性に影響を及ぼす量子スピンの系や不対電子どうしの磁気的な競合をもつスピンプラストレーションと呼ばれる現象が注目されている。さらに新たに Metal-Organic Frameworks (MOFs) と呼ばれる物質群が磁性の研究対象として周知されてきている。MOFs は金属原子が有機配位子と組み合わせることにより、独特なスピン模型を提供してくれる。このことは MOFs を用いて新たな磁性の発見ができる可能性があることを意味している。

そこで申請者は特異な磁性の発見を目指して、特徴的なスピン模型を持つ MOFs の探索とその磁性の研究を新規銅—トリアゾール化合物を用いて行った。

申請者は、まず始めに $\{[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\mu_3\text{-OH})\text{X}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{trz}=1,2,4\text{-triazolate}$) の合成と構造決定を EXAFS, TG-DTA, X 線、中性子線回折などを多様な実験手法を用いて行った。この結果、新規化合物 $\text{X}=\text{Cl}$ (1), Br (2), 0.5SO_4 (3), 0.5SeO_4 (4), $0.5(\text{OH})0.5\text{Cl}$ (5) を見出した。構造決定の結果、これらの化合物は全て同じ骨格構造を作っていることが明らかになった。ここで、アニオン配位子 X は直接的には骨格形成に関わらず、銅の axial 位に配位していることがわかった。この骨格は正三角銅 (三核ユニット) $[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\mu_3\text{-OH})]$ を 1 単位に持ち、全ての三核ユニットが等価な 3 次元ネットワークで繋がるというめずらしい結晶構造を持っている。磁性の観点から見ると、銅正三角構造はスピンプラストレ

ーションを作る条件を満たしている。一方で3次元ネットワークが存在するので、ここではフラストレーションと3次元ネットワークの共存がどのような磁性を発現させるのかが今回の最大の関心事である。このようなスピン模型についての詳細な議論はこれまでになく、正に MOFs を用いて独特なスピン模型を見出すことができたといえる。

次に申請者は、新たに創成した MOF を構造変化させることにより、新たなスピン模型の探査を試みた。ここでは MOFs 中の配位子トリアゾールが pH 環境に応じて金属に対する配座数を3から2へと、制御できる特長を利用した。水に懸濁した粉末試料の pH を塩基性から酸性へと調整したところ、強酸性条件では化合物 1 ($X=Cl$) と 2 ($X=Br$) に構造変換を示唆する顕著な色の変化が見られた。粉末 X 線回折による同定の結果、どちらの MOF も共に1次元構造をもつ別の $MOF[CuX_2(H-trz)]$ に構造が劇的に変化していることを見出した。この発見の新規な点は、構造変化は可逆的に、固体状態で起こることであり、しかも3次元と1次元の大きな骨格の変化を伴うものはこれまでになく、今回見出した構造変換が MOF の柔軟性を利用した重要な成果であると考えられる。

最後に申請者は、新たな磁性の研究を行った。ここでは、磁化率、比熱、固体 NMR 測定により、磁気相互作用の強さ、アニオン配位子 X の違いによる磁性への影響、そしてスピンプラストレーションと3次元ネットワークの共存がどのような磁性を発現させるかを調べた。その結果、これらは共通して三核ユニット内の強い反強磁性的相互作用 ($12J-200K$) をもち、20K 以下において磁気転移が発生することを見出した。磁気転移は三核ユニット間の相互作用によるものである。この磁気転移は一見ネールオーダーのように見えるものもあるが、一方で、エントロピー変化等からはこの磁気転移によっても完全にスピンの秩序化していないことが分かった。このような磁性を系統的に解決する理論はこれまでになく、フラストレーションと3次元相互作用の共存による新たな磁性を見出した可能性が高いといえる。また今回検証された固体での劇的な構造変換やスピンプラストレーションと3次元ネットワークの共存による磁性は、これまでに報告されておらず、MOFs および磁性の両研究の更なる発展に寄与することが期待できる。

申請者のこの成果は、無機・有機複合系の構造制御と磁性の基礎的な研究分野に、大いに貢献するものとして評価される。また本論文の一部は、国際的に権威のある学術雑誌にすでに公表されている。以上の所見に基づき、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があるものと認める。