

氏名	堀 彰宏		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	理学		
学位授与番号	博甲第4121号		
学位授与の日付	平成22年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 先端基礎科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文の題目	Magnetic properties and arrangements of molecular oxygen adsorbed in microporous coordination polymers (多孔性配位高分子に吸着した酸素分子の磁性と構造)		
論文審査委員	教授 小林達生	教授 大嶋孝吉	教授 池田直 准教授 岡田耕三

### 学位論文内容の要旨

酸素分子  $O_2$  の分子間相互作用は、ファン・デア・ワールス力(電氣的相互作用)と磁氣的な相互作用が同程度の大きさをもっているため、磁性と構造が絡んだ現象が期待できる。すなわち、 $O_2$ - $O_2$  ダイマーの分子間ポテンシャルにおいて、一重項状態( $S_{dimer} = 0$ )と五重項状態( $S_{dimer} = 2$ )でのもっともエネルギーの低い分子配列は異なっていることが指摘されている。このことから、十分な強磁場下で磁化を飽和させたときの配列は、ゼロ磁場下での配列とは異なり、メタ磁性とともに分子の配列が変化する「磁場誘起再配列」が起きることが予測される。

多孔性配位高分子  $Cu_2(pzdc)_2(pyzo)$  (CPL-1)がつくるミクロ孔において、吸着  $O_2$  は  $O_2$ - $O_2$  ダイマーの配列構造をとることが知られている。4.2 K での吸着  $O_2$  の磁化過程では通常の  $S = 1$  ハイゼンベルク反強磁性ダイマーモデルで説明できない特徴的な一段のメタ磁性的な振舞いが報告されている。しかし、最高磁場での  $O_2$  あたりの磁化は、飽和磁化には届かず、磁化過程の全貌は知られていない。そのため、強磁場磁化測定をいくつかの温度で行ない、分子間ポテンシャルを考慮したモデルが適用可能か検証した。基底一重項と励起三重項、三重項と五重項の間のエネルギーギャップ  $\Delta_{S-T}/k_B$ ,  $\Delta_{T-Q}/k_B$  を独立なパラメータとして磁化過程のフィッティングを行ったところ、 $\Delta_{S-T}/k_B = \Delta_{T-Q}/k_B = 101$  K とすると、実験データを再現することが分かった。このことは、 $O_2$  の磁氣的性質を理解するためには、スピン状態に依存する分子間ポテンシャルを取り入れることが必要であることを示すものである。

一方、 $Cu$ -1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (Cu-CHD) に吸着した  $O_2$  の強磁場磁化過程は、25 T に磁化の増大が観測され 50 T で  $O_2$  の飽和磁化に達する。このことから磁場誘起再配列機構を検証する有力な候補である。 $O_2$  の配列構造は明らかになっていない。そこで、放射光を用いたマキシマムエントロピー法による粉末 X 線構造解析を行ない、 $O_2$  の配列構造を決定した。CPL-1 同様、 $O_2$  は細孔内でダイマーを形成する。また温度上昇に伴い、 $O_2$ - $O_2$  ダイマーの配列が変化することを発見した。高温でみられる  $O_2$ - $O_2$  ダイマーの配列は、熱的に励起された五重項状態に対応するものと考えられる。また、Cu-CHD に吸着した  $O_2$  の磁化過程が示すメタ磁性的な振舞いについて、CPL-1 と同様のモデルで解析を行うと、 $\Delta_{S-T}/k_B = 43$  K,  $\Delta_{T-Q}/k_B = 54$  K が得られた。このことは、 $O_2$ - $O_2$  ダイマーの五重項状態の励起により配列構造も変化することを直接的に示すものである。

さらに、CPL-1 と Cu-CHD で得られたギャップパラメータを比較すると、CPL-1 の方が 2 倍近く大きな値をもつ。CPL-1 の方が細孔径が小さく、吸着  $O_2$  と強く相互作用していることを反映しているものと思われる。ゲスト-ホスト相互作用が強い CPL-1 のような系では、吸着した  $O_2$  の自由度が制限されるため、大きなギャップパラメータとなると考えられる。

以上のように、分子間ポテンシャルを反映した  $O_2$  の磁性は、バルクの  $O_2$  の長年にわたる研究でも観測されなかった。本研究により、多孔性配位高分子に吸着した  $O_2$  の磁性と配列構造を明らかにすることで、分子間ポテンシャルの重要性が初めて明らかになった。

## 論文審査結果の要旨

申請者は多孔性配位高分子のマイクロ細孔に吸着した酸素分子の磁気的性質や分子配列についての実験的研究を行い、酸素分子の分子配列の変化をともなう特徴的な磁性を明らかにした。酸素分子はその電気四重極間の相互作用と磁気的な交換相互作用の大きさが同程度であるため、磁性と分子配列の相関効果が期待できる。申請者は酸素分子が物理吸着した配位高分子 Cu-CHD について、SPring-8 での X 線回折実験の結果から MEM-Rietveld 法による電子密度分布の解析を行い、吸着酸素が O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> ダイマーを形成していること、その分子配列が温度変化を示すことを明らかにした。この結果は、熱的に励起された五重項状態 ( $S = 2$ ) の O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> ダイマーが、一重項基底状態 ( $S = 0$ ) とは異なる分子配列をもつことを直接的に示したものであり、この磁化過程や帯磁率の温度変化は異なる分子配列を考慮した  $S = 1$  反強磁性ダイマーモデルでコンシステントに説明できる。また、CPL-1 中で実現している O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> ダイマーについても、いくつかの温度での磁化過程の測定を行い、同モデルで解析可能であることを示した。ここで得られたエネルギーギャップは Cu-CHD の場合の 2 倍の大きさであり、O<sub>2</sub> とホスト化合物 (CPL-1) との相互作用に起因すると結論された。本研究は酸素分子の磁性と分子配列の相関効果を初めて示したものとして、学術的意義は大きい。また、実験的に困難な O<sub>2</sub> の分子配列を明らかにできたことは実験的にも評価できる。

以上のことから、博士 (理学) の学位を与えるに十分な内容であると評価する。