

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	張 笑
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
Synthesis and Physical Properties of Molecular Spin Ladders Based on Oxyanion Bridging Copper (II) Complexes (オキシアニオン架橋銅(II)錯体からなる分子性スピんラダーの合成と物性)			
論文審査担当者			
主 査	准教授	西原	禎文
審査委員	教 授	井上	克也
審査委員	教 授	水田	勉
審査委員	教 授	中村	貴義(北海道大学電子科学研究所)
[論文審査の要旨]			
<p>近年、高温超伝導体のキーマテリアルであるスピんラダー化合物が注目を集め、盛んに研究されている。実際、本物質群は無機・有機物を含め数多く報告されている。しかし、これまでに報告された無機スピんラダーの中で、高温超伝導と相関の深いCu-O系スピんラダー化合物は3種類のみであり、また、これら3種類の化合物は僅かながらラダー間の磁気交換相互作用を有するために、純粋なスピんラダーの研究を行うことが困難であった。一方、分子性のスピんラダー化合物は上述の問題は解消されるが、Cu-O系のラダーは未だ報告されておらず、また、分子集合体であるためにキャリアドーピングなどの物理制御に耐え得る強固な試料は得られていない。</p> <p>この様な背景の中、本論文ではオキシアニオンと銅イオンからなる4種類の新規ラダー化合物 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$ (1), $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5$ (2), $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{bpp})_{2.5} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Cu}_6(\text{NO}_3)_5(\text{bpp})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_4$ (4) (bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane) について記されている。それぞれの化合物内のラダー構造はカウンターアニオンやリンカー分子によって分離されていることが構造解析から明らかになっている。また、磁化率測定からも、それぞれのラダー構造は磁氣的に孤立していることが明らかにされた。</p> <p>化合物1のラダー構造は二つの Cu^{2+} と一つの CO_3^{2-} が交互に配列することで構成されており、ラダーラングとレッグはCu-O-Cuによって形成されていた。また、ラダー間にはカウンターアニオン ClO_4^- が存在していた。この化合物の磁化率温度依存性から、ラダーのラングの磁気交換相互作用 (J_1/k_B) は-364 K, ラダーのレッグの磁気交換相互作用は $J_2/k_B = -27.4$ K と見積もられた。この結果、化合物1は磁氣的に孤立した(ラダー間に磁気交換相互作用の無い)スピんラダーであることが明らかになった。</p> <p>一方、化合物2のラダー構造においても二つの Cu^{2+} と一つの CO_3^{2-} が交互に配列して形</p>			

成されていたが、本系ではラダー内の CO_3^{2-} が歪んで配列していた。その結果、磁化率曲線はスピンラダーモデルではなく、一次元交替鎖モデルでよく再現され、そのとき、ラダーのラング方向の磁気交換相互作用は $J_3/k_B = -7.26 \text{ K}$ 、レグ方向の片側の磁気交換相互作用は $J_4/k_B = -4.42 \text{ K}$ と見積もられた。これらの結果、分子性では初となる Cu-O 系スピンラダー化合物の獲得に成功した。

次いで、申請者はラダー間の磁気交換相互作用の制御を目指した。具体的には、化合物 **1** のカウンターアニオン (ClO_4^-) を bpp 分子で置換した化合物 **3** の構造と磁性について検証した。化合物 **3** のラダー構造は化合物 **1** と同様に、二つの Cu^{2+} と一つの CO_3^{2-} が交互に配列することで構成されていたが、結晶学的に独立な銅イオンが 2 種類存在していた。この結果、予測される磁気交換相互作用はラング方向に 2 種類、レグ方向に 2 種類であると考えられた。また、各ラダー間は bpp 分子によって架橋されていた。2 種類のラダーラング方向の相互作用および 2 種類のラダーレグ相互作用を等価であると仮定し、磁化率曲線をスピンラダーモデルで再現したところ良い一致を示し、その時、ラダーのラングの磁気交換相互作用 (J_5/k_B) は -366 K 、ラダーのレグの磁気交換相互作用 (J_6/k_B) は -11.5 K と見積もられた。この結果を足掛かりに、今後、bpp 分子内のアルキル鎖の長さを調節することでラダー間の相互作用が制御可能になると考えられる。

化合物 **4** は Cu^{2+} と NO_3^- から構成された広義のラダー構造を有していた。ラダーラングは四つの Cu^{2+} と三つの NO_3^- で、ラダーレグは二つの Cu^{2+} と一つの NO_3^- で形成されていた。また、銅イオン間の相互作用はいずれも強磁性であり、その相互作用はおおよそ 7 K であった。

次に、化合物 **3** を金属カリウムやヨウ素蒸気にさらすことで、分子スピンラダーへのキャリアドーピングを試みた。実験では、化合物 **3** をヨウ素蒸気にさらしたとき、著しい電気抵抗の減少が観測された。この結果、スピンラダー系超伝導体探索の足掛かりが得られた。

以上の結果、本論文では、オキシアニオンと銅イオンからなる 4 種類の新規分子性スピンラダー化合物の合成に成功し、それぞれの構造と磁気構造を明らかにした。特に、化合物 **1** ~ **3** は、分子性では初となる Cu-O 系のスピンラダー化合物であり、物性物理分野で重要な物質群と成り得る。加えて、分子性の特性を十分に活用することで、ラダー間の磁気交換相互作用を極めて小さくすることに成功していることから、これらの系は今後、スピンラダーのモデル物質と成り得ると考えられる。また、得られた化合物へのキャリアドーピングも試みており、今後の超伝導探索に重要な知見を与える結果が得られている。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. “A Magnetically Isolated Cuprate Spin-Ladder System: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties” Xiao Zhang, Sadafumi Nishihara, Yuki Nakano, Erina Yoshida, Chisato Kato, Xiao-Ming Ren, Kseniya Yu. Maryunina, and Katsuya Inoue, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 11363.
2. “A Cuprate Spin Ladder Linked by a Pyridyl Ligand” Xiao Zhang, Sadafumi Nishihara, Yuki Nakano, Kseniya Yu. Maryunina, and Katsuya Inoue, *Chem. Lett.*, *accepted*.

参考論文

3. “The Effect of Doping a Molecular Spin Ladder with Non-Magnetic Impurities” Sadafumi Nishihara, Xiao Zhang, Kazuhisa Kunishio, Katsuya Inoue, Xiao-Ming Ren, Tomoyuki Akutagawa, Jun-ichiro Kishine, Masashi Fujisawa, Atsushi Asakura, Susumu Okubo, Hitoshi Ohta, and Takayoshi Nakamura, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 15263.