

## 2A17 ナノ細孔内に構築された一次元有機ラジカルスピン鎖の示すスピン間相互作用の ESR による研究

(阪大院理<sup>1</sup>・阪大博物館<sup>2</sup>・阪大産研<sup>3</sup>) ○小林 広和<sup>1</sup>, 上田 貴洋<sup>1,2</sup>, 宮久保 圭祐<sup>1</sup>, 江口 太郎<sup>1,2</sup>, 谷 篤史<sup>1</sup>, 池谷 元伺<sup>3</sup>

### 【序】

近年、Grauber の理論<sup>1)</sup>に基づき、一次元 Ising スピン鎖を有する物質の研究がさかんに行なわれている。このような物質は、一次元系に特有の磁性を示すが、これまでは主に、有機高分子や金属錯体を用いた分子設計や合成が行なわれてきた。これに対し、われわれの研究グループでは、細孔物質がつくる一次元ナノ空間に有機ラジカルを吸着させることで、一次元スピン鎖を構築することに成功した<sup>2)</sup>。テンプレートとなる一次元細孔物質としては、トリス(o-フェニレンジオキシ)シクロトリフォスファゼン (TPP)を用いた。TPP の結晶は一次元ナノチャンネルを形成し、チャンネル内にさまざまな有機分子を包接することができることが知られている。この TPP と、代表的な有機ラジカルである 2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシ (TEMPO) ラジカルをメシチレンに溶かして再結晶することで、チャンネル内に TEMPO 分子が密に吸着した TPP/TEMPO 包接体の微結晶が得られる。この TPP/TEMPO 包接体の粉末試料に対して ESR の測定をおこなうと、1.8 mT の線幅をもつ、等方的な共鳴吸収線が得られた。この吸収線は TEMPO の希釈溶液において観測される、ニトロキシド基の <sup>14</sup>N に由来する三重項のピークとは明らかに異なる。このことから、チャンネル内に構築された一次元スピン鎖のスピン間において、強いスピン - スピン相互作用がはたらいっている可能性が示唆された<sup>2)</sup>。スピン間の双極子相互作用はスピン間の距離に依存する。そこで、ナノチャンネル内の TEMPO 分子を、非ラジカルである 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン (TEMP) で希釈することにより、ラジカル濃度を変えた物質を調製し、ESR の線幅や線型がどのように変化するかを調べた。得られた ESR スペクトルの TEMPO 分子濃度依存性から、ナノチャンネル内におけるスピン間相互作用の分子 (スピン) 間距離依存性について議論する。

### 【実験】

TPP/TEMPO 包接体は文献 2 の方法に基づき、1 ml メシチレン中に等モル (0.93 g) の TEMPO を加えた溶液を再結晶することで得た。TPP/(TEMPO : TEMP = 1 : n)包接体は、1 ml のメシチレンに TEMP 1 ml と TEMPO (0.93 / n) g を加えた溶液を調製し、100 °C で 10 分間加熱したのち、ゆっくりと冷却して針状の単結晶を得た。またメシチレン : TEMP = 1 : 1 溶液から同様に再結晶を行い、TPP/TEMP 包接体の針状結晶を得た。試料のキャラクタリゼーションは粉末 XRD、熱重量分析 (TG) および ESR によって行なった。ESR 測定は日本電子製 RE-1X 分光器を用い、X バンドでの測定を行なった。

### 【結果と考察】

図 1 はそれぞれ TEMPO 濃度の異なる TPP/(TEMPO : TEMP = 1 : n)包接体の ESR スペクトルである。(a) ~ (h) の各試料の分類は、再結晶に用いた調製溶液の濃度をもとに行なっている。図 1 (a) のように TEMPO のみが包接されている場合は、線幅の広い等方的なガウス型の吸

吸収線が得られた。しかし TEMP が共包接し、TEMPO 分子間の距離が広がるにつれ、吸収線に構造が見られるようになった。そして図 1(f)-(h)のように TEMPO 濃度が 1 : 10 以下になると、超微細結合が観測された。

図 1 (a)の線幅 (1.8mT) は、チャンネル内に TEMPO が飽和吸着したときのスピン間距離から見積もられる線幅 (2.5 mT) よりも狭くなっている。このことから TPP/TEMPO 包接体においては電子スピンの交換相互作用による吸収線の尖鋭化がおきていると推察できる。

このときのメカニズムとして次の二つのモデルが考えられる。1) 一次元配列したスピンの隣接するスピンと交換相互作用する。2) スピン間にはたらく交換相互作用にある程度の長距離秩序が存在する (スピン拡散)。各モデルにしたがって解析した結果、交換相互作用の大きさを示す  $J / k_B$  はそれぞれ  $10^{-3}$  および  $10^{-2}$  K 程度となった。これは、代表的な有機ラジカルであるジフェニルピクリルヒドラジル ( $J / k_B \gg 1$  K) と比べ、それぞれ 1/1000 および 1/100 程度の大きさである。また図 1(g)

の 1 : 100 のスペクトルは、TEMPO 分子のニトロキシド基の  $^{14}\text{N}$  に由来する軸対称な超微細結合と、2つの等価な  $^1\text{H}$  による、強度比 1 : 2 : 1 の超微細結合の重ね合わせによってほぼ再現できることが分かった。この  $^1\text{H}$  のピークの由来については現在検討中である。また図 1(b)-(f)については、図 1 (a)の等方的なスペクトルと、 $^{14}\text{N}$  由来の軸対称のスペクトルの重ね合わせで再現することができた。これらの結果から、中間の濃度においては TPP ナノチャンネル内での TEMPO 分子の分布状態は、TEMPO 分子が連続して配列している部分(図 1 (a))と、TEMPO 分子がほぼ孤立している部分(図 1 (g))が共存していることが示唆された。

また ESR の結果から見積もられる各試料のスピン濃度は、調製溶液の濃度から見積もられるスピン濃度よりも大きくなった。このことは、TEMPO 分子間のファンデルワールス相互作用が TEMPO-TEMP 間の相互作用よりも大きく、TEMPO 分子がクラスターを形成して包接している可能性を示唆している。

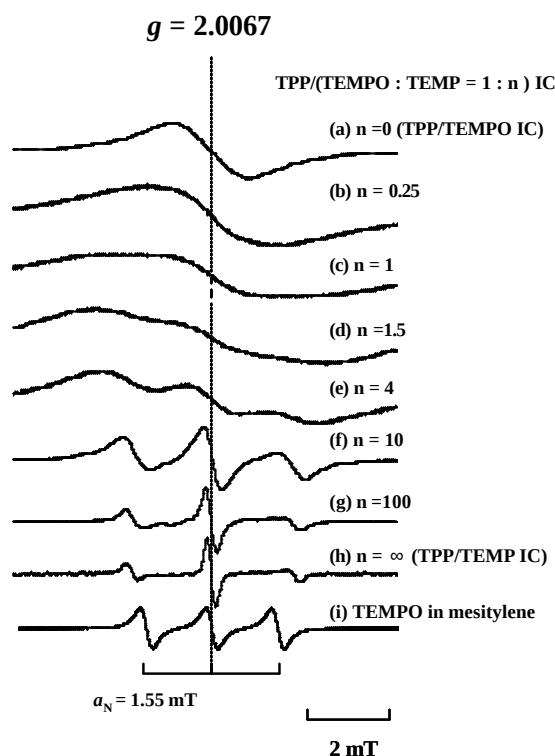


図 1 TPP/(TEMPO : TEMP = 1 : n)包接体の ESR スペクトル

## Reference

1. R. J. Glauber, *J. Math. Physics*, **4**, 294 (1964).
2. H. Kobayashi, et al., *J. Mater. Chem.*, to be submitted.