

## 4C05

### 有機一次元ナノ空間に包接された有機ラジカル分子のダイナミクスと磁氣的性質のESRによる研究

(阪大博物館<sup>1</sup>, 阪大院理<sup>2</sup>) 小林 広和<sup>1</sup>, 上田 貴洋<sup>1,2</sup>, 宮久保 圭祐<sup>2</sup>, 江口 太郎<sup>1,2</sup>, 谷 篤史<sup>2</sup>

#### 【はじめに】

有機ゼオライトの一種であるトリス(*o*-フェニレンジオキシ)シクロトリフォスファゼン (TPP)はゲストサイズに合わせて細孔径が変化する一次元ナノチャンネルをもつ化合物である(図1). これま

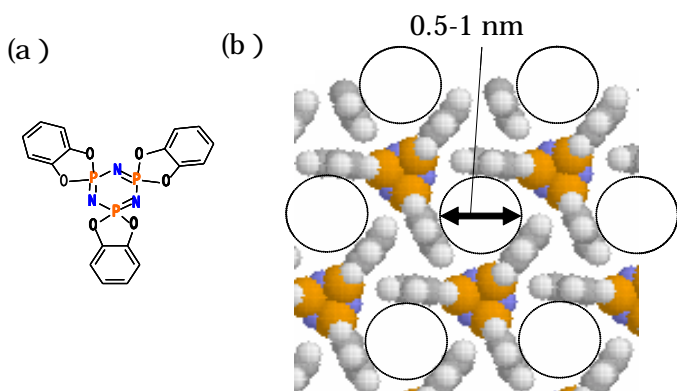


図1 TPP分子(a)とTPP結晶のc軸投影図(b)

で,さまざまな機能性物質の一次元配列が,TPPをテンプレートとして達成され,異方的な電気伝導性や非線形光学応答の発現が報告されている。本研究室ではTPPに1,2,5,6-テトラメチルピペリジニルオキシ(TEMPO)ラジカルを包接させ(TPP/TEMPO包接体),2p軌道のみ局在した不対電子のみからなる一次元スピン鎖の構築に成功した.<sup>1</sup>

TPP/TEMPO包接体のESRスペクトルは,ガウス型とローレンツ型の中間の線型をもつ,特徴的な等方的な吸収線からなる。この共鳴線の線幅( $H$ ,図2一番上)は1.8 mTであり,固定格子においてスピン間にはたらく双極子相互作用から予測される線幅( $H = 6.2$  mT, 図2一番下)に比べるとはるかに狭い。この尖鋭化の原因としては,1)TEMPO分子のチャンネル軸周りの軸性回転運動,2)一次元的なスピン交換相互作用の存在が挙げられる。そこで,本研究ではTPP/TEMPO包接体について108-383Kの温度範囲でESRスペクトルを測定し,線幅の温度依存性からチャンネル内でのTEMPOラジカルの運動状態を調べ,尖鋭化のメカニズムについて考察した。さらに,TPP/TEMPO包接体のバルク磁化率を測定し,一次元スピン鎖に働く交換相互作用に関する知見を得るとともに,ESRから得られた結果と比較検討した。

#### 【実験】

TPP/TEMPO包接体の粉末試料は文献2の方法によって得た。ESRの測定はJEOL社製JES-PE1X ESRスペクトロメータを用いた。共鳴磁場の測定は,JEOL社製ES-FC5 NMR磁場メーターにより行った。磁化率の測定はQUANTUM DESIGN社製MPMS-5S SQUIDで行った。

## 【結果と考察】

TPP/TEMPO包接体のESR線型および線幅は温度に依存して変化した(図2)。108 Kから室温までは、温度上昇につれて線幅の尖鋭化が見られたが、室温以上ではスペクトルの温度変化はほとんどなかった。これから、室温以下では、吸収線の線幅に対し、TEMPO分子の軸性回転運動の影響が支配的であることがわかる。一方、室温以上ではTEMPO分子の軸性回転運動によって、吸収線が完全に平均化されていることを示唆している。さらに、運動による平均化が十分であるにもかかわらず、線型がガウス型とローレンツ型の中間になっていることから、室温においてもスピン間に交換相互作用が働いていることが分かった。

そこで、線幅の運動による影響を考慮した上で、ESRの測定結果から交換相互作用の大きさを見積もったところ、 $|J/k_B| \sim 0.05$  Kの値が得られた。この結果は、TEMPO誘導体の結晶に関してTEMPO分子間のスルースペースによる交換相互作用を仮定して分子軌道法から見積もられた値と同程度である。<sup>3</sup> 当日は磁化率の測定結果と合わせて、純有機物のみからなるTPP/TEMPO包接体の磁気的性質と一次元スピン鎖構築の成否について報告する。

## 【謝辞】

本研究では磁化率の測定に際し、神奈川大学理学部の森和亮先生にご指導いただきました。この場をお借りして篤く御礼申し上げます。

## 【参考文献】

1. 小林ら, 分子構造総合討論会2004, 2A15.
2. H. Kobayashi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 872-879.
3. T. Kawakami *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **306**, 141-150.

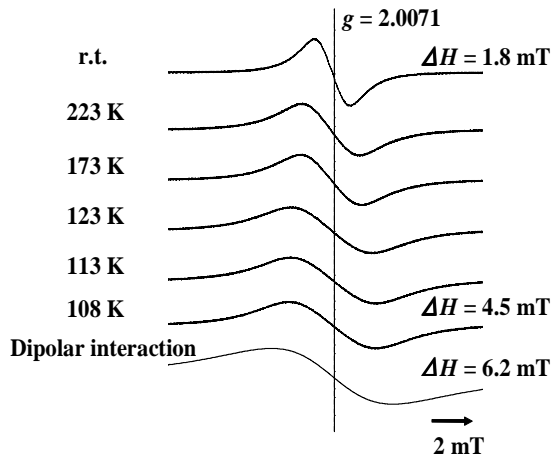


図2 TPP/TEMPO包接体の室温-108 Kでの温度可変 ESR スペクトル。一番下は固定格子中のスピンの双極子相互作用のみをもつ場合の線幅。