

審査の結果の要旨

氏名 島本直伸

本論文は、「鉄-コバルトシアノ錯体における電荷移動誘起スピン転移に関する研究」と題し、分子性磁性体である鉄コバルトシアノ錯体のスピン状態の組成による制御と光誘起スピン転移現象について研究したものであり、6章から成る。第1章では、序論として本研究の背景、第2章では、本研究における鉄-コバルトシアノ錯体の合成方法と分析方法、第3章では、組成によるスピン状態の制御とスピン転移特性、第4章では、低温領域における光誘起磁化現象、第5章では、ヒステリシス領域における光誘起スピン転移現象、第6章では、結論として本研究のまとめを述べている。

第1章では、光と材料の観点から研究背景を述べ、光誘起相転移現象および分子性磁性材料の現在の研究動向を述べている。後半では、本研究で対象とした光磁性材料である鉄-コバルトシアノ錯体の組成によるその磁気特性の制御の可能性について説明を行っている。

第2章では、本研究における実験手法をまとめている。まず、鉄-コバルトシアノ錯体の合成方法、元素分析結果とそれにより決定した化学式を示し、磁気特性などの分析手法について記述している。

第3章では、鉄-コバルトシアノ錯体における組成制御によるスピン状態のコントロールに関して実験結果を示し、考察を行っている。まず、組成比 $\text{Co/Fe}=1.5$ では $\text{Fe}^{3+}(S=1/2)\text{-CN-Co}^{2+}(S=3/2)$ 、 $\text{Co/Fe}=1.15$ では $\text{Fe}^{2+}(S=0)\text{-CN-Co}^{3+}(S=0)$ と典型的な2つの異なるスピン状態の化合物を作り分けられることを示している。これに対し、その中間の組成比の化合物について電荷移動誘起スピン転移現象が起こることを詳細に述べている。特にこの中間組成の化合物では、 $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Co}^{2+}$ と $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Co}^{3+}$ の二つのスピン状態間を電子移動を伴うスピン転移特性を持つことを示している。さらに、鉄-コバルトシアノ錯体の系では初となる約 40K の大きなヒステリシスを伴うスピン転移を示すことを見出している。スピン転移温度と組成の関係では、組成比 Co/Fe を 1.37 から 1.20 へと減少させることにより、ヒステリシスを伴ったままスピン転移温度が高温側にシフト

することを示し、鉄-コバルトシアノ錯体がそのスピン転移温度も組成により設計可能な化合物であることを明確に示している。

第 4 章では、低温領域における光誘起転移現象に関する実験結果について述べられている。この低温領域の光誘起スピン転移現象は、主に K イオンを導入した鉄-コバルトシアノ錯体で既に多くのことが知られている。この章では、研究例の少ない Na を導入した系で同様の光誘起磁化現象を示したうえで、その転移過程における構造変化特性と光強度依存性、さらに光誘起スピン転移相から安定状態への緩和現象について実験結果に基づき述べている。特に、光強度依存性における定常光とパルスレーザー光を用いた比較実験で、光強度に対し明らかな量子効率の違いを見出している。この現象では高強度の光照射で集団励起現象が起こっている可能性を示している。

第 5 章では、ヒステリシスループ内での光誘起スピン転移現象について記述している。この現象は、光強度に対し明確で非線形的なしきい値特性を示している。さらに、しきい値近傍での量子効率が約 200% と極めて高効率の現象であるなど、今まで知られている光誘起スピン転移現象とは全く異なる特性が示されている。この現象は高密度励起と分子間相互作用によるものと考えており、今後の新たな光誘起現象の分野への発展性が示されている。

第 6 章では、本論文のまとめとして、鉄-コバルトシアノ錯体の系の研究において得た新たな知見として以下の 3 点を挙げている。(1)組成比 Co/Fe によるスピン状態およびスピン転移温度の制御。(2)Na イオンを導入することにより鉄-コバルトシアノ錯体で大きなヒステリシスを伴ったスピン転移特性の出現。(3)そのヒステリシス領域での光誘起スピン転移現象。

本研究における、組成制御によるスピン状態およびスピン転移温度の制御は、分子磁性体における分子設計の一つの方法を確立したものだといえる。さらに、ヒステリシス内における光誘起スピン転移現象は光による電子励起と分子間相互作用による協奏的現象として、新たな光誘起ダイナミックスの研究の発端となるものと考えられる。本研究内容は、分子性固体材料の基礎および応用の面における今後の発展に寄与するものとなっている。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。