

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 糸井充穂

金属イオンのスピン状態がスピントロニクス領域にある集積型混合原子価錯体では、電荷移動転移とスピントロニクス転移が連動した特異な相転移を起こす可能性を持っており、従来のスピントロニクス現象を超える新現象が期待される。近年、このような観点から非対称な配位子である dithiooxalato (dto) を架橋とする鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ が合成され、この物質において、スピンと電荷が連動して発現する電荷移動相転移と呼ばれる新しい型の相転移が発見された。この電荷移動相転移は孤立した金属錯体で起こる通常のスピントロニクス転移とは異なり、2サイト間を介した高スピン-低スピン転移といえる。さらに低温の 7 K では Fe^{II} が非磁性であるにもかかわらず約 10\AA はなれた Fe^{III} ($S = 5/2$) スピン同士が強磁性的に整列するが、この強磁性発現には $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間の電荷移動相互作用が大きく関わっているものと考えられ、注目されてきた。

本論文は、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ で発見されたスピンと電荷が連動して発現する電荷移動相転移、および超交換相互作用では説明できない強磁性の発現機構を解明するため、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3 - 6$) を合成し、磁性を中心とした電子物性について種々の物性測定を用いて系統的な研究を行ったものである。本論文は 8 章で構成されている。

第 1 章では、本研究の関連分野における重要性と位置づけについて述べている。

第 2 章では、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3 - 6$) の合成および $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の単結晶合成について記述している。特にこの系では、成分イオンである Fe^{II} が合成中に酸化されやすいために単結晶の作製は極めて困難であると思われていたが、申請者は $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の単結晶の作製に初めて成功している。

第 3 章では、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を中心に、その単結晶 X 線構造解析および電荷移動相転移前後における詳細な X 線構造解析の結果を報告している。(空間群 $P6_3$; $a = 10.0618(5)$, $c = 16.0434(7)$)。X 線構造解析の結果、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ は、非対称な配位子 dto を架橋として Fe^{II} と Fe^{III} が交互に結合した 2 次元蜂の巣構造 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_{\infty}$ を形成し、この 2 次元層はカチオン層 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ をはさんで交互に積層した構造をもつことを明らかにした。また、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ における低温粉末 X 線回折、低温単結晶 X 線回折から低温における格子と体積変化を調べた結果、 a, b 軸 ($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 面内) では、電荷移動相転移に伴って格子が 0.2\AA 収縮するが、 c 軸 ($[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 面間) では、電荷移動相転移点で 0.1\AA 膨張し、結果として単位格子の体積は電荷移動相転移点では顕著な体積変化が起こらないことを見

出している。この結果は、電荷移動相転移点で格子振動に由来するエントロピー変化が極めて小さいという比熱測定の結果と良く一致している。即ち、比熱の測定結果では、電荷移動相転移点で観測されたエントロピーは $9.20\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、そのうち低温相と高温相のスピントロピーの差は、 $4.25\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ で約半分を占めている。したがって格子振動からくるエントロピーは典型的なスピントロピーと比べて非常に小さく、電荷移動相転移はスピントロピーを駆動力とする相転移であると結論している。

第4章では、単結晶 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の磁性および電気抵抗率の解析を行っている。単結晶の磁化率の測定からは、強磁性的に整列した磁気モーメントの方向が $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_{\infty}$ 面内にあること、また電気伝導度の測定から、電荷移動相転移に伴う伝導度の特異な増幅とその異方性を見出しており、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間の電荷移動は $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_{\infty}$ 平面内で起こりやすく、絶縁層(カチオン相)を挟む面間に比べて1桁電気伝導度が高いことを明らかにしている。

第5章では、この系で起こる電荷移動相転移と強磁性相転移について、カチオン $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ を $n=3\sim 6$ まで変化させて系統的に調べている。その結果、 $n=3\sim 6$ のすべての物質において強磁性相転移が確認され、それぞれの転移温度は、 $T_c=7\text{K}$, 7K (& 13K), 19K , 25K) であった。 $n=3, 4$ では、それぞれ約 120K および 140K で電荷移動相転移が起こり、低温相のスピンの配置、即ち Fe^{II} の低スピン状態 ($S=0$) と Fe^{III} の高スピン状態 ($S=5/2$) が約 7K で強磁性相転移を起こすが、 $n=5, 6$ では常圧下で電荷移動相転移は起きず、 $n=3, 4$ の高温相に対応するスピン状態 ($\text{Fe}^{\text{II}} (S=2)$ と $\text{Fe}^{\text{III}} (S=1/2)$) が強磁性相転移を起こし、このため、 $n=5, 6$ では比較的高い強磁性相転移温度を示すことを明らかにしている。

第6章では、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n=3\sim 5$) において、静水圧下における磁化率測定を行い、電荷移動相転移と強磁性相転移の圧力依存性を調べている。 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ では、電荷移動相転移温度 (T_{CT}) は圧力に比例して上昇し、約 1GPa の圧力下で T_{CT} が約 100K 上昇することを見出し、低温相のスピンの状態 ($\text{Fe}^{\text{II}} (\text{LS}; S=0)$, $\text{Fe}^{\text{III}} (\text{HS}; S=5/2)$) が圧力によって安定化されることを明らかにした。一方 $n=5$ の場合は、常圧で電荷移動相転移を起こさず、 $T_c = 19\text{K}$ で強磁性転移を示すが、 $P=0.55\text{GPa}$ において T_c は突然 19K から 7K に変化し、約 $100\sim 175\text{K}$ の間で電荷移動相転移に起因する磁化率のヒステリシスが現れ、更に圧力をかけてゆくと、 T_{CT} は圧力に対してほぼ比例して上昇することを見出している。

第7章では、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ を対象にして、一軸性応力による強磁性転移温度の著しい上昇を見出している。これは、一軸性応力によるポアソン効果の結果、二次元蜂の巣格子 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_{\infty}$ が膨張することにより高温相が安定化し、高温相が磁気整列を起こした結果、強磁性転移温度が著しく上昇したものと結論づけている。

第8章では、第3章から第7章にわたる種々の実験結果に基づいて、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n=3\sim 6$) における電荷移動相転移および強磁性の発現機構を明らかにしている。電荷移動相転移の発現機構に関しては次のように結論づけている。即ち、 $n=3, 4$ では、常圧下 $T=0\text{K}$ の条件下で低温相の自由エネルギーが高温相よりも低いために、有限温度で

高温相エネルギーと低温相エネルギーの交差が起こり、電荷移動相転移は有限温度で観測される。さらに圧力をかけると、圧力に比例して低温相の自由エネルギーが低くなるために電荷移動相転移が高温で観測される。一方 $n = 5, 6$ では、常圧下では低温相の自由エネルギーが高温相よりも高いために高温相の自由エネルギーと低温相の自由エネルギーの交差が起きず電荷移動相転移が観測されない。静水圧をかけると圧力に比例して低温相の自由エネルギーが低くなるために、有限温度で高温相の自由エネルギーと交差し、圧力誘起電荷移動相転移が観測されると説明している。次に強磁性の発現機構については、次のように結論づけている。即ち、 $n = 3, 4$ では常圧下で電荷移動相転移が起こり、低温相スピン状態が強磁性転移を示す。したがって約 7 K と低い転移温度をもつ。 $n = 3, 4$ で見られる強磁性相互作用は $\text{Fe}^{\text{III}} (S = 5/2) - \text{dto} - \text{Fe}^{\text{II}} (S = 0) - \text{dto} - \text{Fe}^{\text{III}} (S = 5/2)$ を介した超交換相互作用ではなく、 Fe^{II} と Fe^{III} 間の電荷移動相互作用が寄与しているものと考えられる。即ち、2次元平面内の電子の非局在化が強磁性整列を促している。一方、電荷移動相転移が起こらない $n = 5, 6$ では、 $n = 3, 4$ の高温相に対応するスピン状態が強磁性相転移を示すため、19 K, 25 K と高い転移温度をもつ。この強磁性相互作用は Fe^{II} と Fe^{III} の間に働く電荷移動相互作用および軌道の直交性に基づく直接交換相互作用に基づくものと結論づけている。

以上のように、本論文は、スピントロスオーバー領域に位置する鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3](n = 3 - 6)$ を合成し、その結晶構造を解明し、磁性を中心とした電子物性について系統的な研究を行うことにより、この系において発現する電荷移動相転移、および超交換相互作用では説明できない強磁性の発現機構を解明したものであり、分子磁性をはじめとする関連分野への貢献は多大なものがある。なお、本論文の研究は、総ての章にわたって論文提出者が主体となって行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断できる。

よって、本論文は博士（学術）の学位申請論文として合格と認められる。

最終試験の結果の要旨

論文提出者氏名 糸井充穂

審査委員会は、平成16年1月30日に論文提出者に対し、学位請求論文の内容および専攻分野に関する学識について口頭による試験を行った結果、本人は博士（学術）の学位を受けるに十分な学識と研究を指導する能力を有するものと認め、合格と判定した。