

## 審査の結果の要旨

氏名 所 裕子

本論文は、シアノ架橋型金属錯体であるプルシアンブルー類似体  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  において、温度誘起相転移現象の反応機構解明、磁気秩序に関する検討、新規な光磁性現象の探索を行った結果を主内容とするもので、全四章より構成される。

第一章は序論であり、分子磁性体、光磁性、温度誘起相転移および光誘起相転移について紹介し、本研究の研究対象物質であるシアノ架橋型金属錯体の特徴と、本研究の意義および目的について述べている。

第二章では、温度誘起相転移現象の反応機構解明と、磁気秩序に関する検討を行っている。温度誘起相転移現象の反応機構解明を目的とした前半部分では、相転移前後の電子状態及び構造を検討し、この相転移では高温相： $\text{Mn}^{\text{II}}(d^5; S=5/2)\text{-NC-Fe}^{\text{III}}(d^5; S=1/2)$  から低温相： $\text{Mn}^{\text{III}}(d^4; S=2)\text{-NC-Fe}^{\text{II}}(d^6; S=0)$  への電子状態の変化が起こっており、さらに立方晶系から正方晶系への構造相転移も伴うことを明らかとした。この結晶構造の変化は、 $\text{Mn}^{\text{III}}$  のヤーン・テラー変形 ( $B_{1g}$  振動モード) に基づくものと結論付け、低温相の電子状態は  $\text{Mn}^{\text{III}}(e_g^2 b_{2g}^1 a_{1g}^1; S=2)\text{-NC-Fe}^{\text{II}}(b_{2g}^2 e_g^4; S=0)$ 、高温相の電子状態は  $\text{Mn}^{\text{II}}(t_{2g}^3 e_g^2; S=5/2)\text{-NC-Fe}^{\text{III}}(t_{2g}^5; S=1/2)$  と帰属した。以上のことから、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  における温度誘起相転移現象は、 $\text{Mn}^{\text{II}}$  から  $\text{Fe}^{\text{III}}$  への電子移動と  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_6$  サイトにおけるヤーン・テラー効果によって発現するものと結論付けた。また、転移エンタルピー、転移エントロピーおよび自由エネルギーなどを実験的に見積もり、計算値と比較を行い、熱力学観点から相転移現象の発現機構を考察した。磁気秩序に関する検討を目的とした後半部分では、磁気測定結果より、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  は磁気相転移温度が 11.3 K の強磁性体であることを見出した。また、比熱測定の解析結果より、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  は 3 次元ハイゼンベルグ型強磁性体であると考えた。さらに本系の磁気秩序は、一般的なプルシアンブルー類似体に用いられる超交換相互作用では説明出来ない、シアノ架橋型金属錯体としてはプルシアンブルー ( $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.75} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  ( $T_C=5.6$ )) に次いで二例目の、混合原子価メカニズムにより強磁性磁気秩序が理解される分子磁性体であると結論付けた。

第三章では、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  系を用いた新規光磁性現象の探索を行っている。その結果、二種類の新規光磁性現象 ‘ワンショットパルスレーザー光磁化消失現象’ と ‘時間発展型光磁性’ を見出すことに成功した。高密度パルスレーザー光を照射すると、ワンショットで磁化が消失した。この現象の波長依存性を検討した結果、励起光のエネルギーによって磁化消失量が大きく異なり、光励起状態を経由して起こる光誘起構造相転移現象であることが示唆された。また、閾値が存在すること、量子効率が 1 以上であったことから、この光構造相転移により誘発される光磁化消失は、協同効果が働き、相

転移的に発現しているものと考えた。この光磁性現象は、金属間電子移動による磁性イオンの電子状態の変化と、 $\text{Mn}^{\text{III}}$  のヤーン・テラー歪みによる準安定状態の発現が重要な役割となって達成されていると考えた。また、磁気的には、強磁性体から反強磁性体への転移であることが示唆された。低密度パルスレーザー光多数ショットもしくは CW レーザー光を照射した場合は、一定時間磁化が消失した後、暗所で突然回復するという時間発展型の光磁性現象が発現した。時間発展相の寿命は、照射された光量に依存していた。時間発展相の寿命の温度依存性および光磁化消失量の温度依存性を検討した結果、同じ照射光強度にもかかわらず 6.5 K 以下では時間発展相が発現し、それ以上の温度領域では低温相から高温相への光転移が生じるという時間発展相と光誘起相の特異な関係があることが示唆された。また、初期状態における低温相と高温相の存在比が時間発展相の寿命に及ぼす影響を調べた結果、時間発展相の寿命には低温相と高温相の存在比が影響しており、時間発展相の発現には高温相の存在が必要であることが示唆された。この現象は、系に強い協同効果が働いているために緩和がなだれ的に発生するという、非平衡状態の時間発展的挙動と考えている。このような光磁性現象の報告例は本研究以外にはなく、新規な光磁性現象を観測したと思われる。本研究で見出した光磁性現象は、 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  が量子的には電子移動およびヤーン・テラー歪、巨視的には構造相転移および磁気相転移が複合した系であることに起因しているもので、基礎科学的にも興味深い現象を見出すことに成功したと思われる。

第四章は本論文の総括であり、上記の研究成果を要約している。

以上に述べたように、本論文はシアノ架橋型金属錯体  $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  おいて、温度誘起相転移現象の反応機構と磁気秩序を解明し、多くの興味深い知見を得ている。さらに、‘ワンショットパルスレーザー光磁化消失現象’ と ‘時間発展型光磁性’ の二種類の新規な光磁性現象を発見するなど、材料科学の進展に寄与するところ大である。

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。