

論文の内容の要旨

論文題目 Study on Multifunctional Organic-Inorganic Hybrid System Coupled with Spin, Charge and Photon

(和訳：スピン・電荷・光の相乗効果による多重機能性有機・無機複合錯体の開発研究)

氏名 大久保将史

近年、機能性を持つ分子(磁性分子、導電性分子、光応答性分子など)を組み合わせ、様々な外部刺激に対して応答性を持つ物質、すなわち高次機能性物質の研究が盛んに行われている。高次機能性物質は、複数の機能が一つの物質に共存することでそれらの相乗効果による新たな現象の発現が期待されると同時に、将来のデバイスとしての応用が期待される。我々は光による有機・無機複合錯体の物性制御を研究目的とし、具体的には伝導性の電荷移動錯体の対イオンに光応答性分子を用いることでの伝導挙動の光制御、そして、層状磁性材料に有機分子をインターカレートした有機・無機複合錯体における磁性の光制御を目指した。

1960年代から盛んに行われてきた有機電荷移動錯体の研究は、分子設計の知識を蓄えていくことで金属状態の安定化の方法論を導き出してきた。特に、対イオンとして無機イオンを用いた電荷移動錯体では無機イオンのサイズやネットワーク様式により、構造・電子物性をコントロールできることが分かった。このことは、対イオンとして光応答性物質を導入し、光によりサイズやネットワーク様式を変化させることで、有機電荷移動錯体の電気伝導性を光で制御できる可能性を示唆している。本研究では電荷移動光応答性有機・無機複合錯体を開発することにより、伝導物性の光制御を目指した。導電性有機分子としてはBEDT-TTF (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)、光応答性イオンとしてはニトロシルルテニウム錯体を用いた。

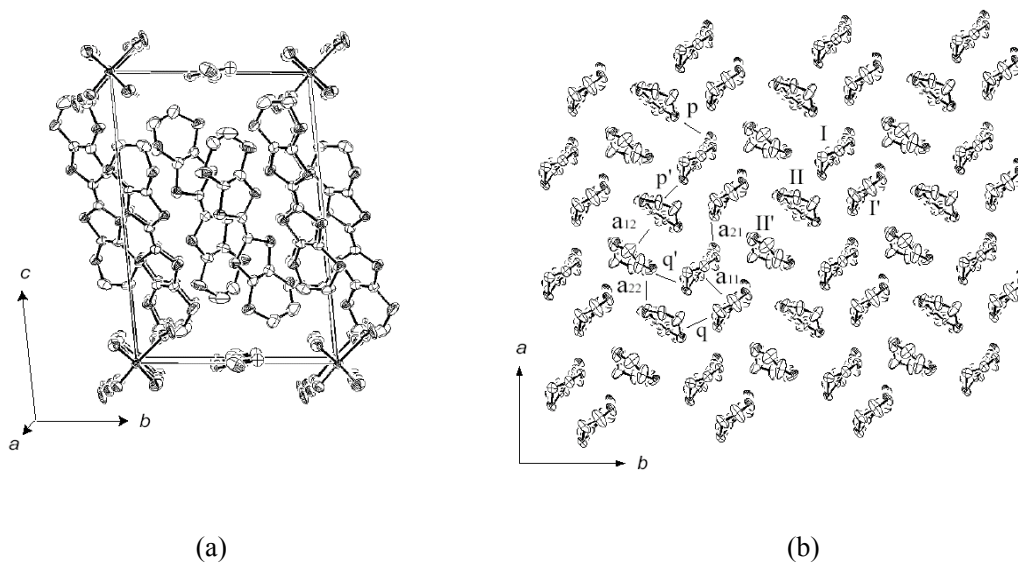


図1 (BEDT-TTF)₄[RuCl₅(NO)]C₆H₅CN の結晶構造 (a)a 軸方向 (b)c 軸方向から見た BEDT-TTF 層

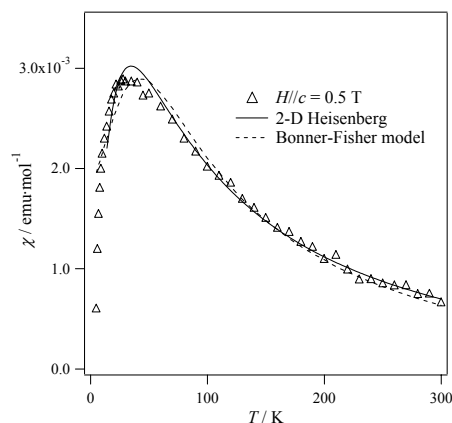


図2 (BEDT-TTF)₄[RuCl₅(NO)]C₆H₅CN の磁化率の温度依存性

BEDT-TT と [RuCl₅(NO)]²⁻ を組み合わせ、電解合成法により図1の構造を持つ (BEDT-TTF)₄[RuCl₅(NO)]C₆H₅CN を得た。結晶構造より、BEDT-TTF の硫黄原子と [RuCl₅(NO)]²⁻ の酸素原子間に短い分子間接触が見られ、それを通して部分的に BEDT-TTF の電荷がルテニウム錯体のニトロシル基に移動していることが推測され、このことはラマンスペクトル・EPR スペクトルからも確認された。これを基に、拡張ヒュッケル法と強束縛近似モデルによるバンド計算を行った結果、フェルミ面の存在が認められ、金属的な伝導挙動を示すことが予想された。しかし、電気伝導度を測定したところ、この物質は半導体(常圧下 $\sigma_{r.t.} = 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E = 0.45 \text{ eV}$)であった。これは、拡張ヒュッケル法と強束縛近似モデルによるバンド計算に反する結果であり、この物質はバンド計算に含まれていないオンサイトクーロン相互作用が強いことが予想された。磁化率の測定により図2に示すような磁化率の温度依存性が得られ、スピン間の相関が確かに強いことが認められた。EPR の詳しい解析により、この物質はモット絶縁体と金属の中間の領域にあることが分かった。

層状磁性材料に有機分子をインターカレートした有機・無機複合錯体における磁性の光制御という研究目的に対しては、ジアリールエテン誘導体を対イオンとした2次元強磁性材料であるペロブスカイト型化合物 $ACuCl_4$ (A =カチオン)、LDHs (一般式: $Co_2(OH)_3A \cdot nH_2O$ (A =アニオン))の開発研究を行った。

ジアリールエテン誘導体は、固体中でもフォトクロミズムを起こす事ができる極めて優れたフォトクロミック材料である。ジアリールエテン誘導体を磁性制御に応用する研究は **Matsuda** らにより報告されており、彼らはスピンを持つ2つのニトロニトロキンドをジアリールエテンで結合させ、相互作用 J を変化させることに成功している。

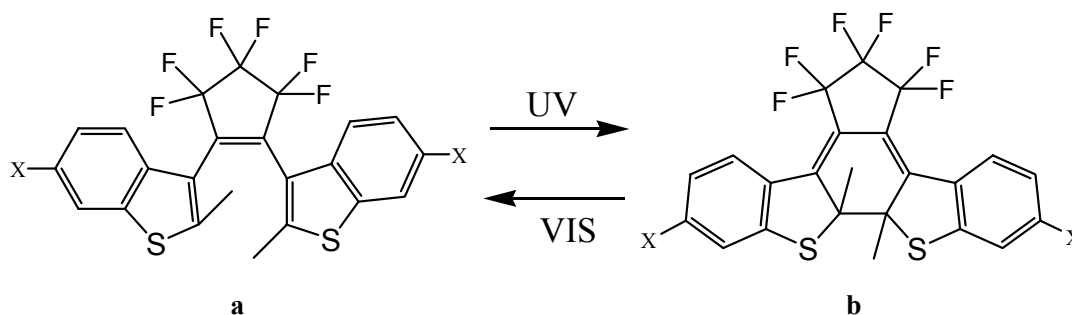


図3 ジアリールエテンの光異性化 (**1**: NH_3^+ , **2**: SO_3^-)

2次元磁性材料のペロブスカイト型銅化合物 $ACuCl_4$ は、協同ヤーンテラー効果により面内で強磁性相互作用を起こす興味深い物質であり、この協同ヤーンテラー効果は対カチオンに対して非常に敏感であることが知られている。このことは、この系にジアリールエテン誘導体を導入した場合、磁性を光で制御できる可能性を示唆している。そこで、ジアリールエテン誘導体カチオンを対カチオンとして用いたペロブスカイト型銅化合物 $ACuCl_4$ を合成し、その磁気特性を調べた。

合成は遮光下で **1a** のメタノール溶液と $CuCl_2$ の濃塩酸溶液を混合し、黄緑色 [**1a**] $CuCl_4$ を得た。また、**1a** のメタノール溶液に UV (337 nm) 照射後、 $CuCl_2$ の濃塩酸溶液と混合し暗紫色[**1b**] $CuCl_4$ を得た。静磁化率を測定したところ、図3のような磁化率の温度依存性を得た。2次元ハイゼンベルグモデルの高温展開式にフィットした結果、[**1a**] $CuCl_4$ と[**1b**] $CuCl_4$ でそれぞれ、面内強磁性相互作用 $J/k_B = 10.7$ K ([**1a**] $CuCl_4$)、 6.9 K ([**1b**] $CuCl_4$)であることが分かった。面内強磁性相互作用が[**1b**] $CuCl_4$ では弱いことに起因して、低温での交流磁化率の温度依存性から[**1a**] $CuCl_4$ は 3.4 K で3次元反強磁性転移するのに対し、[**1b**] $CuCl_4$ は 2 K まで転移を示さないことがわかった。[**1a**] $CuCl_4$ の単結晶 X線構造解析により、一般的な $ACuCl_4$ に対して比較的2つの塩が弱い面内強磁性相互作用をする原因として、大きなジアリールエテン誘導体カチオンを用いたことにより Cu レイヤーが歪んで協同ヤーンテラー効果を弱めていることが分かった。

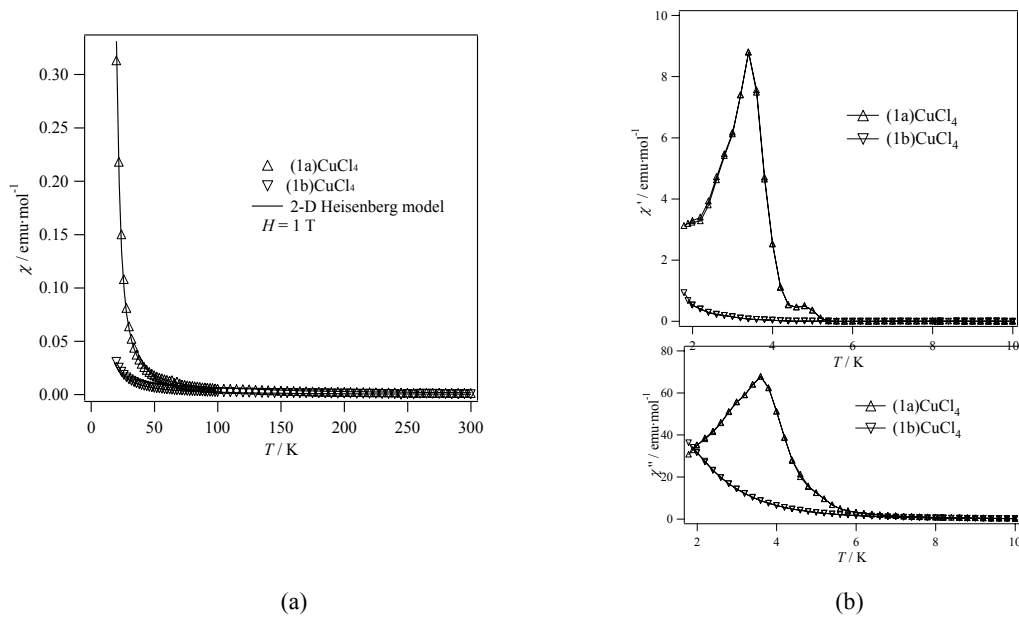


図4 [1a]CuCl₄と[1b]CuCl₄の(a)静磁化率の温度依存性 (b)交流磁化率の温度依存性(上: χ' , 下: χ'')

Co₂(OH)₃A · nH₂O (A:有機アニオン)はイオン交換反応により容易に有機アニオンをインターカレートすることができる。その磁性は、有機分子の交換により強磁性から反強磁性まで制御することができる。このことは、層間の有機分子に光異性化反応を起こす分子を導入することにより、磁性の光制御の可能性を示唆している。そこで、Co-LDHsにジアリールエテン誘導体アニオンを導入した系を合成し、その物性を測定した。

合成では、Co₄(OH)₆(2a) · nH₂Oを、アニオン交換反応によって緑色粉末として得た。粉末X線回折パターンから面間距離は27.8 Åと見積もられ、層間にジアリールエテン誘導体アニオン2aがインターカレートされていることが推定される。KBrペレット中で313 nmを照射したところペレットは緑色から赤紫色に変化し、またその後550 nmを照射したところ、ペレットは元の緑色に戻り、固体中で2aのフォトクロミズムが起きている事が示された。この変化に伴い、磁化曲線は図4のようにほぼ可逆的に変化する。このことは、2a→2bのフォトクロミズムにより硬い強磁性体が柔らかい強磁性体にスイッチされることを示している。この機構の解明のためには単結晶による詳細な構造・磁性の解析が必要であると考えられる。

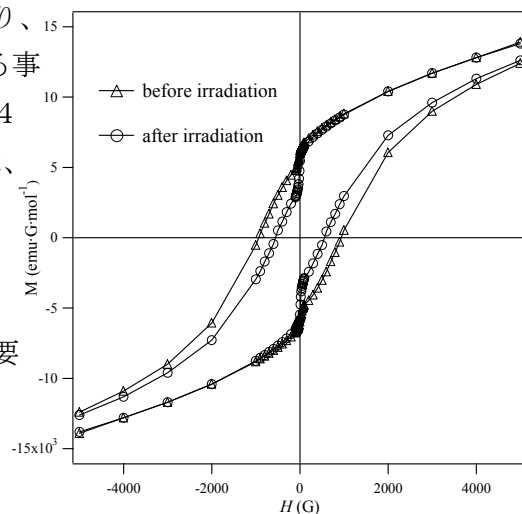


図4 Co₄(OH)₆(2a) · nH₂Oの磁化曲線