

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 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。

本論文は、このような視座に立ち、導電性有機電荷移動錯体の対イオンに光応答性分子を用いることによる伝導挙動の光制御、層状強磁性体に光応答性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強磁性の光制御を目的として様々な有機・無機複合錯体を開発し、その物性を詳細に研究したものである。本論文は4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、導電性有機導体における電気伝導性の光制御を目指し、光応答性分子であるニトロシルルテニウム錯体と、導電性分子である BEDT-TTF (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)で構成される分子性固体について合成を行い、その構造・物性・電子状態を明らかにしている。構造解析の結果から、この系は、BEDT-TTF 分子の二量体が互いに直交して配列して層状構造を形成する、I型と呼ばれる構造に属していることを明らかにしている。提出者は、結晶構造から BEDT-TTF の硫黄原子と $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ の酸素原子間に短い分子間接触を見出し、この分子間接触を通して部分的に 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を推測し、実際にラマンスペクトル・EPR スペクトルから確認している。これを基に、拡張ヒュッケル法に基づく強束縛近似モデルによるバンド計算を行いフェルミ面の存在を確認し、金属的な伝導挙動を予想している。しかし、電気伝導度を測定から、この物質は半導体(常圧下 $\sigma_{\text{r.t.}}=10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\Delta E=0.45\text{eV}$)であり、拡張ヒュッケル法に基づくバンド計算に反することから、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を予想している。

そして磁化率の測定により、スピン間の相関が強い2次元ハイゼンベルク型反強磁性体として振舞うことを見出し、交換相互作用の値を決定している。以上のような系統的な物性解析を通して、この系が BEDT-TTF からニトロシル基への部分的な電荷移動を起こしている特異な系であることを結論している。

第3章では、磁性の光制御を目指し、光応答性有機分子であるジアリールエテンカチオンと、2次元強磁性体であるペロブスカイト型銅錯体を組み合わせた複合錯体について、その構造および磁性を明らかにしている。粉末 X 線回折パターンにより、ジアリールエテンの開環体をカウンターイオンに持つ錯体は、開環体のものと比較して、面間距離が 0.3Å 短くなっていることを見出している。磁性に関しては、ジアリールエテンの開環体をカウンターカチオンとする錯体においては、磁化率測定から面内および面間の磁気相互作用がそれぞれ強磁性的および反強磁性的であること、さらに 3.4K で反強磁性転移を起こすことを明らかにしている。開環体については、面内および面間の磁気相互作用がそれぞれ強磁性的および反強磁性的であることを同様に観測している一方で、2K まで反強磁性転移が抑えられることを報告している。提出者は、X 線構造解析により開環体の錯体では一般的なペロブスカイト型銅錯体よりもヤーンテラー歪みが大きく、軌道の重なり積分が生じることにより、この系が低い反強磁性転移温度を持つことを結論している。それと同時に構造の類推から、閉環体の錯体においては、さらに歪んだ構造を持つことにより反強磁性転移が抑えられることを推定している。

第4章では、強磁性の光制御を目指し、光応答性有機分子であるジアリールエテンアニオンと、強磁性材料である cobalt layered double hydroxides (Co-LDHs) を組み合わせた複合錯体について構造、磁性およびその光応答性を明らかにしている。粉末 X 線回折パターンから面間距離は 27.8 Å と見積もっており、層間にジアリールエテン誘導体アニオンがインターカレートされていることを推定している。また IR スペクトルから、アニオン置換反応により酢酸イオンが完全にジアリールエテンアニオンに交換されていることを明らかにしている。磁性については、磁化率測定から Co-LDHs 面内および面間相互作用のいずれも強磁性相互作用であることを明らかにし、また交流磁化率測定から 9 K で強磁性転移を起こすことを明らかにしている。また、KBr ペレット中で 313 nm の紫外光を照射することによりペレットは緑色から赤紫色に変化し、またその後 550 nm の可視光を照射することにより、ペレットは元の緑色に戻り、固体中でジアリールエテンアニオンのフォトクロミズムが起きている事を見出している。またジアリールエテンアニオンのフォトクロミズムに伴う磁化曲線の可逆的な変化、すなわちジアリールエテンアニオンのフォトクロミズムによる硬い強磁性体（高い保磁力）から柔らかい強磁性体（低い保磁力）へのスイッチング機能を報告している。このように提出者は、この系が光異性化反応に伴うハードな磁性体からソフトな磁性体への変化を示す特異な系である

ことを結論している。

以上のように、本論文は、光応答性分子と導電性分子、あるいは光応答性分子と強磁性体を組み合わせた有機・無機複合錯体について、その構造、物性および電子状態について詳細な研究を行うことにより、BEDT-TTF からアニオン層への電荷移動や、光異性化反応による磁性の制御という新しい複合物性を見出しており、分子磁性をはじめとする関連分野への波及効果は大きい。なお、本論文中の研究は全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。