

## 論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 小野祐樹

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  $\text{Fe}^{\text{II}}$  が非磁性であるにもかかわらず約 10 Å はなれた  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $S = 5/2$ ) 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、スピントロニクス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、メスバウアー分光法を重要な手段として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る。また、放射光を用いた高圧力下でのスピン状態の解明や、新しいオキサト錯体として新規物質である monothiooxalato(mto) を架橋とする鉄混合原子価錯体  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の合成方法および磁性について解析を行い、この系における研究領域を広げている。本論文は 8 章で構成されている。

第 1 章では、本研究における背景として、関連分野における重要性と位置付について述べている。

第 2 章では、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $n = 3 - 6$ ) および  $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  ( $n = 3, 4$ ) の合成方法について記述している。特に mto 配位子を用いた錯体は、試料の安定性が低いことから合成の報告がほとんどないが、申請者は合成に成功し、物性測定を行なっている。

第 3 章では、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  の詳細な X 線構造解析の結果を報告している。X 線構造解析の結果、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  は、非対称な配位子 dto を架橋として  $\text{Co}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  が交互に結合した 2 次元蜂の巣構造  $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_{\infty}$  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初めて明らかにした。 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  の構造解析に成功したことから、類似の  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  に

においても同様の構造を持つことが粉末 X 線回折との比較により明らかになった。

第 4 章では、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $n = 3 - 6$ )の磁性およびメスバウアー分光法によるスピン状態の解析を行っている。 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ において、鉄混合原子価錯体におけるメスバウアースペクトルでは、 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}$ それぞれのスペクトルが交じり合い帰属が難しい。そのため片方のサイトのみを  $^{57}\text{Fe}$  に置換した錯体を合成し、そのスペクトルを調べている。この錯体では、試料の合成段階において、配位子の連結異性化とエントロピー効果による電子の移動により、合成中に  $\text{Fe}^{\text{II}}$  から  $\text{Fe}^{\text{III}}$  への電子移動がおこることを見出し、さらに合成条件を制御することにより  $^{57}\text{Fe}$  をサイト置換することによって価数の異なるサイトの原子価状態を別々に明らかにすることに成功している。

$(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $n = 3 \sim 6$ )のメスバウアースペクトルにおいて、 $n = 3, 4$  では 200 K から 77 K の間でスペクトルが大きく変化していることから電荷移動相転移が起こっており、低温相のスピン状態が強磁性相転移を起こすことを明らかにしている。また、 $n = 3, 4$  で見られる強磁性相互作用は  $\text{Fe}^{\text{III}} (S = 5/2) - \text{dto} - \text{Fe}^{\text{II}} (S = 0) - \text{dto} - \text{Fe}^{\text{III}} (S = 5/2)$  を介した非常に弱い超交換相互作用ではなく、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  間の電荷移動相互作用が寄与しているものと結論づけている。一方、電荷移動相転移が起こさない  $n = 5, 6$  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起こすために 19 K, 25 K と高い転移温度をもつが、この強磁性相互作用としては  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の間に働く電荷移動相互作用のみならず、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  の  $t_{2g}$  軌道にある up スピンが  $\text{Fe}^{\text{II}}$  の up スピン間にはたらくポテンシャル交換による強磁性相互作用が働いているものと結論づけている。また、磁気整列したスペクトルの解析から、Fe スピンは  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  の 2 次元平面内に配向していることを明らかにしている。

第 5 章では、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $n = 3, 5$ ) において、高圧力下核前方散乱(NFS)メスバウアー分光測定を行い、電荷移動相転移の圧力依存性を調べている。圧力を変化させた核前方散乱(NFS)スペクトルの解析から、常圧(0 GPa)から 3 GPa に加圧することによりスペクトルの波形が大きく変化しており、室温において圧力誘起電荷移動相転移が実現しているものと結論づけている。さらに本来電荷移動相転移の生じない化合物である  $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  においても、0.5 GPa 以上の圧力下では電荷移動相転移が生じ、3GPa で圧力誘起電荷移動相転移と見られるスピン状態の変化を観測している。

第 6 章では、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  ( $n = 3, 4$ )の合成とその分子磁性についてまとめられている。配位子における S の電子雲の広がりには金属間相互作用に重要な影響を与える。そこで新規物質である  $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  ( $\text{mto} = \text{monothiooxalato}$ )を合成し、その物性を調べている。その結果、これらの錯体はネール温度が  $n = 3$  では 38 K、 $n = 4$  では 41 K のフェリ磁性体であることを明らかにしている。

第 7 章では、X 線吸収微細構造(EXAFS)により、試料中における鉄原子の電子状態および局所構造を明らかにしている。 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  においては相転移前後の構造変化を調べた結果、XANES 測定によると Fe 核におけるスピン状態は大きく変化しているにも関わらず、EXAFS 測定からは構造変化が極めて小さいことを報告している。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エントロピーの差は、 $4.25\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  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スオーバー錯体にくらべて非常に小さく、電荷移動相転移はスピンエ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、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3](n=3-6)$  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、 $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  間の電荷移動相互作用が寄与しているものであり、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、強磁性相互作用は  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  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メスバウアー分光法を主要な手段とし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、本論文中の研究は、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。