

## 審査の結果の要旨

氏名 寶角 敏也

1980年代後半から分子磁性体の研究が盛んに行われ、強磁性を示す金属錯体および有機結晶が多く見出されてきた。さらに近年になって、分子磁性体の電気伝導性や外場応答性(光、圧力、磁場、…)といった機能性に関する研究が盛んになってきている。金属イオンがシアノ基により架橋されたシアノ架橋型金属錯体は、これまでの研究より結晶構造および磁気特性の設計、制御が容易であることが分ってきている。本論文では、大きな一イオン異方性をもつ希土類金属イオンもしくは構造・酸化数に多様性のあるオクタシアノ金属酸イオン $[M(CN)_8]^{n-}$ ( $M = Mo, W$ )を用いて、新規な磁気特性を示すシアノ架橋型金属錯体の合成および外場応答性に関して検討した研究をまとめている。本論文は全六章からなっており、構成は以下の通りである。

第一章は序論であり、本研究の背景、目的について述べている。

第二章では、異なる一イオン異方性をもつ希土類イオンを多元金属化することにより、新規な磁気特性の発現を目指し研究を行った。既知の $Ln^{III}[Cr^{III}(CN)_6]$ 錯体の希土類イオンのサイトに一軸異方性の $Sm^{III}$ と等方性の $Gd^{III}$ を混合した $Sm^{III}_xGd^{III}_{1-x}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 4H_2O$ の合成を行った。 $x = 0.52$ において、外部磁場がまだ正であるにもかかわらず磁化が負になるという逆ヒステリシスループをバルク磁性体として初めて見出した。分子磁場理論をもとに系全体のエネルギーを計算することにより、この逆ヒステリシスループはスピントリプル現象と $Sm^{III}$ の一イオン異方性による磁化反転の束縛という2つの現象の組み合わせで発現していることを明らかにした。

第三章では、一イオン異方性が直交すると考えられる $Sm^{III}$ と $Tb^{III}$ を多元金属化した錯体 $Sm^{III}_xTb^{III}_{1-x}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 4H_2O$ の合成を行った。多元金属化した試料の交流磁化率において、強磁性転移温度に対応するピークと低温側に新たなピークが観測され、温度によるスピントリプル現象が示唆された。分子磁場理論を用いた解析より、強磁性転移温度以下では $Sm^{III}$ と $Tb^{III}$ の磁化が直交した非直線型スピントリプル配置をとることが示された。また、スピントリプル後はフェリ磁性配置をしていると考えている。

第四章では、オクタシアノ金属酸イオンを含む新規シアノ架橋型金属錯体 $Sm^{III}(H_2O)_5[W^V(CN)_8]$ を合成した。構造解析より $Sm$ と $W$ がシアノ基により架橋された二次元シート構造をしていることを明らかにした。この錯体は室温より1 K/minの速度で徐冷した場合は反強磁性( $T_N = 3.0$  K)を示し、10 Kに急冷した場合は強磁性( $T_C = 2.8$  K)を示すという冷却速度に依存した磁気特性を見出した。また、比熱、赤外吸収スペクトルの温度依存性より、この錯体は166 Kで構造相転移をしていることが示唆された。こ

の冷却速度に依存した磁気特性は、徐冷した場合は構造相転移がおり二次元シート間に反強磁性的相互作用がはたらき、一方、急冷した場合は過冷却のため構造相転移が起きず二次元シート間に強磁性的相互作用がはたらくことで説明される。

第五章では、電気化学的手法を用いて新規シアノ架橋型金属錯体  $\text{Cs}_2\text{Cu}^{\text{II}}_7[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の単結晶および薄膜の合成を行った。構造解析より Cu と Mo がシアノ基に架橋された三次元構造をしていることが明らかになった。この錯体は 2 K まで常磁性体であるが、450–500 nm の光を照射することにより強磁性転移温度 23 K の強磁性体へ転移した。また、IR, ESR における光照射実験において  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  および  $\text{Cu}^{\text{II}}$  の減少が観測された。この錯体は  $\text{Cu}^{\text{II}}$  と  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  間の電子移動に伴う原子価間電荷移動バンド(IT band)をもつため、このバンドに対応する光を照射することにより  $\text{Mo}^{\text{IV}}(S=0)$  から  $\text{Cu}^{\text{II}}(S=1/2)$  への電子移動がおこる。生成した  $\text{Mo}^{\text{V}}(S=1/2)$  と電子を受け取らない  $\text{Cu}^{\text{II}}(S=1/2)$  の間に強磁性的な相互作用がはたらくことにより光誘起強磁性が説明された。

第六章は総括であり、本研究で得られた成果を要約し、結論と今後の展望を述べている。

以上のように本論文は希土類イオンの一イオン異方性およびオクタシアノ金属酸イオンを用い、新規な金属錯体の合成に成功し、また、興味深い磁性現象を見出している。これらの結果は新たな磁性材料の開発、磁性物理の発展に貢献すると期待される。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として認められる。