

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 池田和寛

ペロブスカイト型遷移金属化合物は、強相関電子系に基づく高温超伝導、電荷秩序による金属・絶縁体転移など多彩な物性現象が発現する物質群として注目されている。

この中で、ペロブスカイト型構造のハロゲン架橋金混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)は常圧では分子性結晶の性格を持つ絶縁体であるが、数GPaの圧力下で混合原子価状態($\text{Au}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{III}}$)から単一原子価状態(Au^{II})へ原子価転移を起こし、金属相が現れる。最近になり、 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Br}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_4]$ において、 $\text{Au}^{\text{I}} - \text{Au}^{\text{III}}$ 間電荷移動遷移に相当する光照射によって混合原子価状態($\text{Au}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{III}}$)から単一原子価状態(Au^{II})への光誘起相転移がラマン分光法により発見され、また、室温・真空中という条件の下で、 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Br}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_4]$ の光誘起原子価転移が光電子分光法により発見された。今後、ハロゲン架橋金混合原子価錯体を対象とした光誘起による混合原子価状態から単一原子価状態への光誘起相転移および絶縁体 - 金属転移の光スイッチング機能の系統的な研究が期待されている。また、金原子は硫黄原子と安定な配位結合を形成すことを利用して金表面をチオール基で保護した様々なサイズの新ナノ粒子の研究が活発に行なわれており、その詳細な電子状態の解明が期待されている。これらの物質におけるAu電子状態を調べるための ^{197}Au メスバウアー分光法は、局所的な環境の違いを高い感度で知ることができるため、原子価状態や配位構造だけでなく、Au - 配位子間およびAu - Au間相互作用まで詳細な知見を得ることができる優れたプローブである。

本論文はこのような視座に立ち、ペロブスカイト型ヘテロハロゲン架橋金混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、層状ペロブスカイト型金混合原子価錯体 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]_2[(\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2)(\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4)(\text{I}_3)_2]$ ($n=7.8$)および新ナノ粒子を対象として ^{197}Au メスバウアー分光法を用い、Au電子状態およびAu間相互作用の系統的な研究を行なったものである。これは、錯体からクラスターまでを対象としたAu電子状態の包括的な研究であり、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、ハロゲン架橋金混合原子価錯体のAu電子状態について詳細な知見を得ること、またAu電子状態を制御することを目的として、架橋ハロゲンを制御した新規混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ (X, Y = Cl, Br, I, etc.)の開発を試み、合成法を確立することに成功している。ハロゲン架橋金混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]$ の合成はこれまで、 CsAuX_4 , Au, CsX を混合し高温で反応させる固相合成法で行なわれてきた。しかし、この方法では、 Au^{I} に配位したハロゲンと Au^{III} に配位したハロゲンが異なる混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ (X, Y)を合成することはできない。そこで、まず Cs^+ , $[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2]^-$, $[\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]^-$ を有機溶媒中で反応させることにより $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]$ の合成を行った。この合成法に基づき、新規ヘテロハロゲン架橋金混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ (X, Y = Cl, Br, I)を Cs^+ , $[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2]^-$, $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]^-$ を有機溶媒中で反応させることにより合成することに成功している。実際にヘテロハロゲン金混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ (X, Y = Cl, Br, I)が形成されていることを証明するため、 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_4]$ の単結晶を用いて、単結晶X線構造解析、ラマン分光法により証明している。実際、 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_4]$ のラマンスペクトルには、 $[\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2]$ および $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_4]$ の対称伸縮振動モードのスペクトルが現れるが、 $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Br}_2]$ および $[\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4]$ の対称伸縮振動モードのスペクトルは現れていない。また、高圧下X線構造解析により $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4]$ が7 GPaで混合原子価状態(Au^{I} , Au^{III})から単一原子価状態(Au^{II})への圧力誘起原子価転移を見出しているが、 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4]$ および $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ の圧力誘起原子価転移がそれぞれ5.5 GPaおよび12 GPaであることから、*ab*面内の2次元的な電荷移動相互作用が圧力誘起原子価転移を誘起していると結論している。

第3章では、ペロブスカイト型ヘテロハロゲン架橋金混合原子価錯体 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ (X, Y = Cl, Br, I)、層状ペロブスカイト型金混合原子価錯体 $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]_2[(\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2)(\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4)(\text{I}_3)_2]$ ($n=7,8$)および粒子数を精密に制御した金ナノ粒子の ^{197}Au メスバウアースペクトルの解析を行い、Au電子状態およびAu間相互作用の系統的な研究を行なっている。

$\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Y}_4]$ におけるAuメスバウアースペクトルにおいて、XとYのどちらか一方を固定したとき、 Au^{I} の異性体シフトの著しい相違を見出している。 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]$ (X = Cl, Br, I)では、XをCl→Br→Iの順にしたとき、 Au^{I} の異性体シフトが著しく増大する。ところが、 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ (X = Cl, Br, I)ではXをCl→Br→Iの順にしても Au^{I} の異性体シフトは殆ど変化しない。 $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Au}^{\text{III}}$ 間には $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{x^2-y^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ の軌道間および $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{z^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ の軌道間に働く電荷移動相互作用があり、対称性の制約から $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{x^2-y^2})$ には $\text{Au}^{\text{I}}(6s)$ が混じらないが、 $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{z^2})$ には $\text{Au}^{\text{I}}(6s)$ が逆位相で強く混じる。従って、 $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{x^2-y^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ 間の電荷移動相互作用が支配的であれば、 $5d_{x^2-y^2}$ 電子による $6s$ 電子の遮蔽が減少するため Au^{I} の異性体シフトが増大する。このような考察に基づいて Au^{I} の異性体シフトの解析から、 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]$ (X = Cl, Br, I)では $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{x^2-y^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ 軌道間の電荷移動相互作用が支配的であると結論づけている。これに対し、 $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{z^2}) - \text{Au}^{\text{III}}(5d_{x^2-y^2})$ 間の電荷移動相互作用が支配的であれば、 $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{z^2})$ と混成している $\text{Au}^{\text{I}}(6s)$ 電子密度が減少するため、 Au^{I} の異性体シフトは減少する。 $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ (X = Cl, Br, I)ではXがCl→Br→Iの順に $\text{Au}^{\text{I}}(5d_{z^2})$

- $Au^{III}(5d_{x^2-y^2})$ 軌道間の電荷移動相互作用が増大し、 $Au^I(5d_{x^2-y^2}) - Au^{III}(5d_{x^2-y^2})$ 軌道間の電荷移動相互作用による Au^I の異性体シフトの増大と $Au^I(5d_{z^2}) - Au^{III}(5d_{x^2-y^2})$ 軌道間の電荷移動相互作用による Au^I の異性体シフトの減少が拮抗しているものと結論づけている。Xを固定しYをCl→Br→Iと変化させた場合は、 Au^I 異性体シフトは増大し、 Au^I と Au^{III} 電子密度の差は劇的に小さくなることから、この系では、 Au^I-Au^{III} 間の電荷移動相互作用が2次元的事であることを結論づけている。

次に、電荷移動相互作用の次元性に注目し、構造を2次元的に制御した層状ペロブスカイト型ハロゲン架橋金混合原子価錯体 $[NH_3(CH_2)_nNH_3]_2[(Au^I I_2)(Au^{III} I_4)(I_3)_2]$ ($n=7,8$)のAuメスバウアー分光を行っている。 $[NH_3(CH_2)_7NH_3]_2[(Au^I I_2)(Au^{III} I_4)(I_3)_2]$ と $[NH_3(CH_2)_8NH_3]_2[(Au^I I_2)(Au^{III} I_4)(I_3)_2]$ を比較すると、前者では $Cs_2[Au^I I_2][Au^{III} I_4]$ に近いAu(I)サイトとAu(III)サイトの異性体シフトの差が確認されたが、後者においてはその差は非常に小さく、前者の1/5程度の大きさである。このことから、 $[NH_3(CH_2)_8NH_3]_2[(Au^I I_2)(Au^{III} I_4)(I_3)_2]$ においては、Au(I) - Au(III)間電荷移動相互作用が3次元ペロブスカイト型ハロゲン架橋混合原子価錯体よりも強く、この相互作用によりAu(I)サイトとAu(III)サイトの異性体シフトがAu(II)錯体の異性体シフトに極めて近くなっていると結論づけている。

次に、粒子数を精密に制御した金ナノ粒子におけるAu電子状態を ^{197}Au メスバウアー分光法により研究している。最近、グルタチオン(SG)によって保護された金ナノ粒子 $Au_{10}(SG)_{10}$, $Au_{15}(SG)_{13}$, $Au_{18}(SG)_{14}$, $Au_{22}(SG)_{16}$, $Au_{22}(SG)_{17}$, $Au_{25}(SG)_{18}$, $Au_{29}(SG)_{20}$, $Au_{33}(SG)_{22}$, and $Au_{39}(SG)_{24}$ が非常に精密な個数制御をもって開発されている。これらにおけるAuの数は、魔法数13と55をつなぐものとして注目されているが、その構造と安定性および電子状態について詳細な知見が得られていない。本論文では、上記グルタチオン保護金ナノ粒子のコアと表面の金の電子状態を ^{197}Au メスバウアー分光によって解析している。金原子を凝集させてゆくと魔法数13からコアができ始めることはよく知られていることから、15以上の金を持つクラスターにおいては、外側から数えて第2層目にあたるコアが3層目のコアのできる55まで様々な形で存在することが予想される。本研究において、少なくとも上記グルタチオン保護金ナノ粒子の範囲内では、第2層目、すなわちコアの金も保護に寄与しているグルタチオンのS原子の影響を大きく受けていることを明らかにしている。

以上のように、ペロブスカイト型ヘテロハロゲン架橋金混合原子価錯体 $Cs_2[Au^I X_2][Au^{III} Y_4]$ (X, Y = Cl, Br, I)、層状ペロブスカイト型金混合原子価錯体 $[NH_3(CH_2)_nNH_3]_2[(Au^I I_2)(Au^{III} I_4)(I_3)_2]$ ($n=7,8$)および金ナノクラスターを対象として ^{197}Au メスバウアー分光法を用い、Au電子状態およびAu間相互作用の系統的な研究を行なったものであり、錯体化学およびクラスター科学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。