

審査の結果の要旨

氏名 松田智行

本論文は、大きな温度ヒステリシスを伴った温度誘起相転移現象を示す Mn-Fe 系プルシアンブルー類似体においてその物性について検討を行った結果をまとめている。本論文は全七章から構成されている。

第一章は、序論であり、本研究の背景である温度誘起相転移現象およびプルシアンブルー類似体について紹介し、本研究で Mn-Fe プルシアンブルー類似体の研究を行う意義および目的について述べられている。

第二章では、温度誘起相転移に伴う $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 錯体の電子状態を検討するため、可視部誘電率変化の測定とその解析を行っている。その結果、誘電率虚部において最大 2900% という非常に大きな増幅率を示すことを観測し、低温相における原子価間電荷移動バンドを観測したものであると結論付けている。

第三章では、圧力による相転移の制御を目的として検討を行っている。その結果、圧力の印加に伴う転移温度の上昇を観測し、さらに室温において、高温相から低温相へのスイッチングが可能であることを示している。さらに、圧力による効果を、平均場近似のモデル用い、高温相と低温相のエンタルピー差および協同効果の増大によって説明している。

第四章では、アルカリ金属イオンを含まない $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 錯体の単結晶を合成し、その結晶構造について検討を行っている。構造解析の結果、骨格はプルシアンブルー類似体と同様であり、結晶水は Mn に配位した配位水および格子の中で水素結合ネットワークを組んでいる格子水が 2 種類存在していた。Mn に配位した水は格子水と水素結合を形成するため、特殊位置からずれて存在していることから、Mn-Fe 系のプルシアンブルー類似体は潜在的に歪みを生じやすい構造であると述べている。

第五章では、ルビジウムイオン含有量の異なる $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(x+2)/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 錯体 ($x = 0.79 - 1.00$) について合成を行い、その相転移物性 (相転移温度およびヒステリシス幅) および電子状態について検討がなされている。室温ではすべて立方晶系であり、Fe サイトに欠陥が生じ Mn に水が配位した構造を推定している。磁化率の温度依存性測定の結果、いずれの錯体においても可逆な相転移現象が温度ヒステリシスを伴って観測されている。 x 減少に伴い、相転移温度は低

下、温度ヒステリシス幅は増大と系統的に変化し、 $x = 0.79$ では 116 K という巨大な温度ヒステリシスを観測している。IR スペクトルの測定結果をもとに低温相の電子状態を見積もり、 x の減少に伴って電荷移動量が減少していることを見出している。さらに低温相の結晶構造は、 $x \geq 0.85$ においては正方晶系、 $x = 0.79$ では立方晶系であったことから、 x および電荷移動量が Mn^{III} のヤーン・テラー歪の格子内での異方性に影響を及ぼしていると述べている。さらに、観測された組成変化に伴う転移温度変化については熱力学的な検討がなされており、 x の減少に伴った電荷移動量の減少による、高温相と低温相のエンタルピー差の減少によって説明している。

第六章では、アルカリ金属イオンとしてセシウムイオンを用いた $\text{Cs}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 錯体の合成が行われており、その温度誘起相転移および結晶構造について検討が行われている。得られた錯体は、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ イオンの混入により、Cs 含有量が 1.78 から 0.97 という組成であり、Rb イオンとは異なる組成領域の錯体として得られている。磁化率の温度依存性において、 $x \geq 1.51$ においては高温相と低温相の間での電荷移動相転移現象を観測しており、低温相が立方晶系であったことからヤーンテラー歪がランダム化していると述べている。組成変化に伴う転移温度変化について熱力学的に検討されており、 x の増大に伴って、電荷移動量サイトが希薄になることによる、協同効果の減少によって説明されている。さらに、 $x = 1.51$ に関して、極低温で強磁性を示すことから、光磁性現象について検討を行っており、2 K における光照射によって、光誘起電荷移動現象およびそれに伴う光誘起磁化消失現象の観測に成功している。一方、 $x = 0.97$ に関しては、電荷移動相転移は示さず、格子定数の温度依存性から、ゼロ熱膨張現象という特異な現象を観測している。この現象は、加熱による膨張の効果と格子の横振動の励起による収縮効果との拮抗によって説明している。

第七章は結論である。本論文では Mn-Fe 系プルシアンブルー類似体を用い、興味深い相転移物性および現象を見出している。これらの結果は基礎的に興味深い現象である。また、大きな温度ヒステリシスやゼロ熱膨張現象などは、応用的な見地からも興味深く、新たな材料開発に貢献することが期待される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。