

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 木田紀行

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、高温相と低温相のスピンエントロピーの差を駆動力として、系全体の自由エネルギーを最安定にするために隣接する金属イオン間で電荷を移動させてスピン状態の組み換えが起こる全く新しい相転移現象であり、注目されてきた。

本論文は、遷移金属錯体と機能性有機分子を組み合わせた光応答性有機・無機複合錯体 (SP)[Fe(II)Fe(III)(dto)₃](SP = spiropyran, dto = dithiooxalato) や層間距離および面内サイズを独立に制御できる一軸性対イオンを層間にインターカレートした [Fe(II)Fe(III)(dto)₃] 錯体を開発し、ミュオンスピン分光法、メスバウアー分光法、磁気測定など様々な物性測定手段を用いて、スピンと電荷の相乗効果による動的スピントロニクス現象とみなすことができる電荷移動相転移の発現機構の解明、光異性化分子の構造変化を媒介として [Fe(II)Fe(III)(dto)₃] 錯体の強磁性および電荷移動相転移を制御することを目的として系統的な研究を行ったものであり、本論文は 6 章で構成されている。

第 1 章では研究背景である分子磁性体全般について解説し、続いて鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の物性を述べている。加えて、分子性物質における最近の光磁性（光照射によって磁気を制御できる性質）研究の動向を紹介している。

第 2 章では、軸対称性アルキルアンモニウムカチオンを用いた鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1})_3(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($(m, n) = (2, 6), (3, 5), (5, 3), (6, 2)$) および光異性化分子と鉄混合原子価 [Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] 錯体を組み合わせた新規光応答性有機無機複合錯体 (SP-Me)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃](SP-Me = spiropyran) の試料合成法について記述している。また、本研

究で必要不可欠である磁気測定、 ^{57}Fe メスバウアー分光法、ミューオンスピン分光法について記述している。

第 3 章は電荷移動相転移の構造的要因に焦点をあて、軸対称性アルキルアンモニウムカチオンを用いて合成した鉄混合原子価錯体 $(n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1})_3(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($(m, n) = (2, 6), (3, 5), (5, 3), (6, 2)$) の構造と磁性をまとめている。これは、上記の対カチオンを用いて $m+n$ を一定に保つことで、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}^+$ カチオンに比べて $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 面間距離の変動を抑えつつ、面内蜂の巣状リングサイズを制御することが可能であるという指針に基づくものである。磁化率測定および ^{57}Fe Mössbauer スペクトル測定の結果、 $(2, 6), (3, 5), (5, 3)$ の錯体では $T_{\text{CT}} \sim 100 \text{ K}$ で電荷移動相転移が起こるが、 T_{CT} 以下で高温相と低温相の2相が共存しており、 $T_{\text{C}}(\text{高温相}) = 17 \text{ K}$ および $T_{\text{C}}(\text{低温相}) = 6 \text{ K}$ で二段階の強磁性転移を見出している。これに対し、 $(6, 2)$ の錯体では、電荷移動相転移が起こらず、 $T_{\text{C}}(\text{高温相}) = 17 \text{ K}$ の強磁性転移を見出している。次に、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n = 3-6$)も含めた粉末 X 線結晶構造解析から、各錯体の室温における $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]^-$ 層内の最近接 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ 距離 a 、層間距離 d を見積り、各錯体の 77 K における ^{57}Fe Mössbauer スペクトルから見積もられる低温相の面積強度を、 a および d に対してプロットし、電荷移動相転移の発現と結晶構造との相関関係を明らかにしている。即ち、 a の増加に対し低温相が不安定化する傾向が見られ、 $a = 10.20 \text{ \AA}$ を境界として電荷移動相転移が消失することが明らかとなった。また、 d には明確な傾向が見られないが、 9.7 \AA を境界として電荷移動相転移が消失する可能性を指摘している。

第 4 章では光異性化分子と鉄混合原子価 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 錯体を組み合わせた新規光応答性有機無機複合錯体 $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($\text{SP-Me} = \text{spiroopyran}$)の開発と、その物性測定の中で観測された特異な光誘起相転移現象を報告している。SP は黄色い閉環体 (CF) が安定であるが、紫外光を照射することにより、赤い開環体 (OF) へと異性化し、可視光照射により OF から CF へ戻る光応答性有機分子であるが、この光異性化は固体中でも起こり、しかも大きな分子体積の変化を伴うため、 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ 錯体と組み合わせることにより、SP の光異性化を介したスピン状態の制御に実現を目指しておこなった研究である。

申請者は、 $(\text{SP-Me})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の吸収スペクトルから、錯体中における SP の可逆的な光異性化を確認している。また磁化率および ^{57}Fe Mössbauer スペクトル測定から、紫外光照射前は $T_{\text{CT}} \sim 90 \text{ K}$ で電荷移動相転移が起き、 T_{CT} 以下で高温相と低温相の2相が共存し、 $T_{\text{C}}(\text{高温相}) = 22 \text{ K}$ 、 $T_{\text{C}}(\text{低温相}) = 5 \text{ K}$ で2段階の強磁性転移が起きることを確認している。ところが、紫外光照射後の錯体では電荷移動相転移が観測されず、 $T_{\text{C}}(\text{高温相}) = 22 \text{ K}$ の強磁性転移のみ観測されていることから、SP の光異性化に伴う結晶格子の膨張が、低温相を不安定化させ、高温相を安定化したと結論している。また同様の傾向は 70 K における紫外光照射でも観測している。これは低温相状態の錯体へ紫外光を照射したことで、SP の光異性化を引き金として Fe^{II} から Fe^{III} への電子の集団移動が発生し、その結果高温相が生じた (光異性化誘起電荷移動相転移) と結論付けている。

第5章ではミュオン分光法を用いた $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ ($n=3\text{-}5$)のスピンドイナミクス測定を報告している。これまで電荷移動相転移のダイナミクスに関する情報は得られていなく、有効な測定方法も確立していなかったが、本研究では、ミュオンスピン緩和法 (μSR) が局所的な内部磁場のダイナミクス測定に適し、かつ非常に広域な測定時間窓を持つことに注目して研究を行ったものである。

申請者は、ゼロ磁場中の μSR 測定の結果、 $n=3\text{-}5$ の各々について磁化率測定と対応する温度領域で、静的な磁気秩序状態を反映したミュオンスピン緩和の変化を観測している。また、 $n=3$ においては、電荷移動相転移が観測される 140-60 K の温度領域で、ヒステリシスを伴うミュオンスピン緩和率の異常な増大が観測している。この異常は $n=5$ では観測されないことから、電荷移動相転移によって生じる $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ 間の「電子のキャッチボール」により生じる振動磁場を、ミュオンが感知していると結論づけている。また、縦磁場中の μSR 測定の結果から、この振動磁場の周波数は 10^5 Hz のオーダーであることを明らかにした。

第6章は、第2章から第5章における特筆すべき重要な成果をまとめて、今後の展望について述べている。

以上のように、本論文は、光・スピン・電荷の相乗効果により発現する光磁気多重機能性の研究を $[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{dto})_3]$ ($\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$) 錯体を対象として研究したものであり、ミュオンスピン分光法を用いて $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{dto})_3]$ で $\text{Fe}(\text{II})$ から $\text{Fe}(\text{III})$ のサイトに電子が一斉に集団移動する電荷移動相転移の動的挙動を初めて発見したこと、鉄混合原子価錯体 $[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{dto})_3]$ の層間にインターカレートしたスピロピランの光異性化をスイッチング機能として作用させ、光照射により $[\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{dto})_3]$ の中で $\text{Fe}(\text{II})$ から $\text{Fe}(\text{III})$ のサイトに電子が一斉に集団移動する現象を発見したことなど、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。

最 終 試 験 の 結 果 の 要 旨

論文提出者氏名 木田紀行

審査委員会は、平成21年1月16日に論文提出者に対し、学位請求論文の内容および専攻分野に関する学識について口頭による試験を行った結果、本人は博士（学術）の学位を受けるに十分な学識と研究を指導する能力を有するものと認め、合格と判定した。