

審査の結果の要旨

氏名 高坂 亘

本論文では、新規な物理現象の発現を狙い、複数の物性を共存させるというコンセプトに基づいてシアノ架橋型磁性金属錯体を合成し、得られた化合物の物性の検討を行った結果をまとめている。本論文は全六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磁性体の理論およびシアノ架橋型金属錯体について紹介し、シアノ架橋型金属錯体を用いて新しい現象を発現させるための合成戦略や、研究を行う意義、目的について述べられている。

第二章では、プルシアンブルー類似体 $\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ の物性について検討が行われている。この化合物では温度ヒステリシスを伴う一次相転移が観測されているが、様々な測定手法から相転移が Fe^{II} スピנקロスオーバーによるものであると結論づけられている。さらに低温領域において強磁性相転移が発現することを、磁気測定や比熱測定により明らかにしている。本化合物は、 Fe^{II} スピנקロスオーバー相転移と強磁性相転移が共存する初めての化合物と位置づけられており、両転移の相乗効果に伴う新規現象の発現が期待される。

第三章では $\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot (3\text{-pyridylmethanol})_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の物性について検討が行われている。本化合物は Fe と Mo がシアノ基で架橋された三次元の立方晶構造を形成しており、広い温度範囲にわたる連続的な Fe^{II} スピנקロスオーバーが観測されている。このスピנקロスオーバーの温度変化は、ボルツマン分布に比べて、よりなだらかなであるという特徴を有している。その原因について、平均場近似による熱力学的解析から検討を行っているが、その結果、 Fe^{II} サイト間に働く協同効果が Fe^{II} の高スピンサイトと低スピンサイトを交互に配列させるような、従来の化合物におけるものとは異なる“負の協同効果”であるため、特異なスピנקロスオーバーが観測されたと結論づけている。このような効果が発現したのは、 Fe サイトが高い対称性の下、シアノ基で三次元的に直接架橋されているために、等方的な弾性相互作用が働いたためであると説明している。

第四章では二種類の化合物 $\text{Gd}(N,N\text{-dimethylacetamide})_n[\text{W}(\text{CN})_8]$ ($n = 6, 5$) の物性について検討が行われている。どちらの化合物も Gd と W がシアノ基で交互に架橋された一次元鎖状構造が形成されており、自発電気分極を持つ焦電性結

晶であった。また、磁化率の解析から、スピンの反強磁性的にカップリングした一次元鎖であると結論づけている。

第五章では二種類の化合物 $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pyrazine})\}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{M(\text{CN})_8\}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Nb}, \text{Mo}$)の物性について検討が行われている。これらは Mn がオクタシアノ錯体と pyrazine によって架橋された三次元構造を有しており、また、自発電気分極を持つ焦電体であることが明らかにされている。一方、磁気測定では Nb 錯体が 48 K で磁気相転移するフェリ磁性体であることが示されている。さらに、焦電体に特有の非線形光学効果である第二高調波発生(SHG)についても検討されており、Nb 錯体において大きな磁化誘起第二高調波発生(MSHG)の観測に成功している。

第六章は、新しい物理現象、機能性発現の実現に向けて、本論文を通じて得られた知見について要約されている。

以上、本論文では、大きな非線形磁気光学効果を示す材料、スピントロスオーバー強磁性体という物質の新しいカテゴリー、負の協同効果といった新しい概念を見出すことに成功している。これらの結果はいずれも新しい研究領域の起点となり得る新規性を含んだ結果であり、新たな物性の開拓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。