

# 論文内容の要旨

## 論文題目

Study on the dynamic spin equilibrium and the succeeding concerted phenomena for assembled-metal complexes

集積型金属錯体における動的スピン平衡と協奏的連鎖物性の研究

氏名 影澤 幸一

物性化学の分野において、光物性、伝導性、磁性などの異なる機能を同時に併せ持つ、多重機能性の発現を目的とした研究開発が盛んに行われている。近年、ジチオオキサレート架橋配位子とした鉄混合原子価錯体  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  ( $\text{dto} = \text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ) において、120 K 付近でスピンエントロピーを駆動力とした電荷移動相転移が起こることが報告された[1]。図 1 に示すように、 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  は  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  が  $\text{dto}$  を介して交互に配置された二次元のハニカムネットワーク構造を有し、この  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]_\infty$  の層と対カチオンの層が交互に積層した層状構造を形成している[2]。この物質は 120 K 以上の高温相において  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$  は低スピン状態、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6$  は高スピン状態であるが、120 K 以下の低温相になると  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の間で電子が一斉に飛び移り、 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_6$  は低スピン状態、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$  は高スピン状態になる。

前述のように、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$  は低スピン状態、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6$  は高スピン状態をとることが一般的に知られている。モノチオオキサレート架橋された集積型金属錯体  $\text{A}[\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  ( $\text{A} =$  対カチオン;  $\text{M} = \text{Zn, Mn, Fe}$ ;  $\text{mto} = \text{C}_2\text{O}_3\text{S}$ ) は  $\text{Fe}^{\text{III}}$  サイトが 3 個の酸素原子と 3 個の硫黄原子に囲まれた  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  の環境であるため、上述の理由からスピントロニクス領域に位置すると考えられる。実際に  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  のサイトを有する単核金属錯体 iron(III)tris(monothiocarbamate) において、高スピン状態と低スピン状態が入れ替わるスピン平衡が確認されている[3]。ま

た、集積型金属錯体は金属イオン、配位子、対イオンの組み合わせを変えることで様々な機能を発現することが報告されている。本論文では、この集積型金属錯体  $A[M^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  のサイトにおけるスピン平衡とそれに連鎖して起こる新規の物性現象に関する研究成果について述べる。

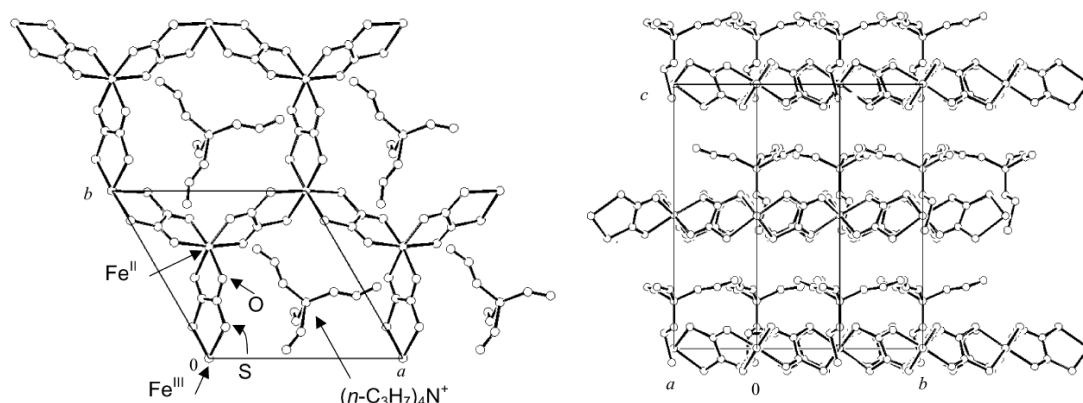


図 1 :  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  の結晶構造[1]。

本論文は全六章から構成されており、第一章では研究背景として金属錯体を主体とする分子磁性体全般とそれに関する物性現象について述べ、本研究の背景と目的について述べている。

第二章では、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイトにおける速いスピン平衡について述べる[4]。図 2 に示す  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の X-band 電子スピン共鳴(ESR)分光の結果から、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  環境のスピン状態は高スピン状態と低スピン状態が共存するスピン平衡状態であることがわかった。図 3 に  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルを示す。ESR 分光から  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  の電子状態が高スピン状態と低スピン状態の共存状態であることが確認されているにもかかわらず、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光では 1 本のダブルットのみが検出された。これは  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイトにおいて高スピン状態と低スピン状態が  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光の時間尺度( $10^{-7}$  秒)よりも速い時間で入れ替わっているためである。上述のように、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の X-band ESR 分光と  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定から、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  環境における速いスピン平衡(動的スピントスオーバー現象)が  $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$  秒の時間尺度で起きていることが確認された。これは速いスピン平衡が集積型金属錯体で起こることを示した初めての報告例である。

第三章では、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  ( $n = 2-4$ ) の合成と層間のカチオンサイズの変化が  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイトにおけるスピン平衡に及ぼす影響について議論する。磁気測定と ESR 分光法から、カチオンサイズの減少に伴い  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイトにおける低スピン状態の割合の増加が確認された。これはカチオンサイズの変化がハニカム格子の伸縮を伴い、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイト

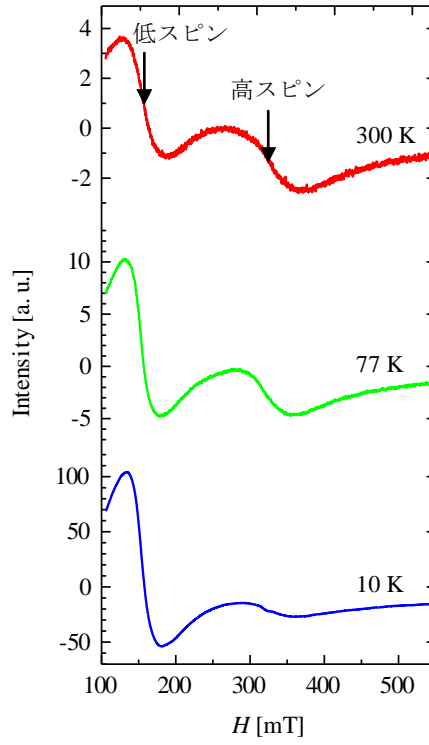


図 2 :  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の ESR スペクトルの温度依存性[4]。

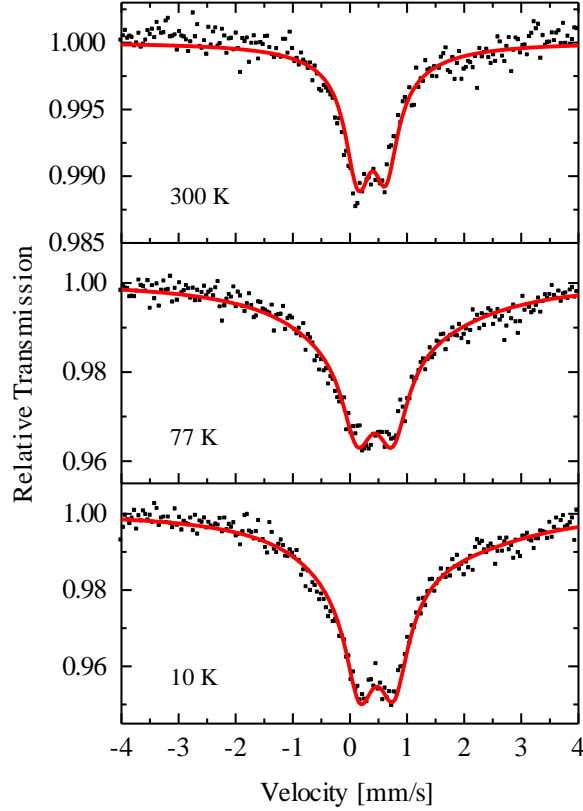


図 3 :  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアーспекトルの温度依存性[4]。

の配位子場に影響を与えていることを示唆する。さらに、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルから、カチオンのサイズによってスピン平衡の時間尺度が変化することを明らかにした。

続いて、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ におけるスピン平衡を媒介にした特異な磁気相転移について第四章で述べる。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ は  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイトで速いスピン平衡が起こり、図 4 に示す磁気測定の結果から 30 K 以下で磁気秩序化が起こることが確認されている。一方、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルでは 23 K 以下で  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の磁気秩序化が観測された。これは 30 K において Fe スピンは速いスピン平衡によるフラストレーションのため長距離秩序が発生せず Mn スピンのみが整列し、23 K で初めて Fe スピンが整列すると考えられる。

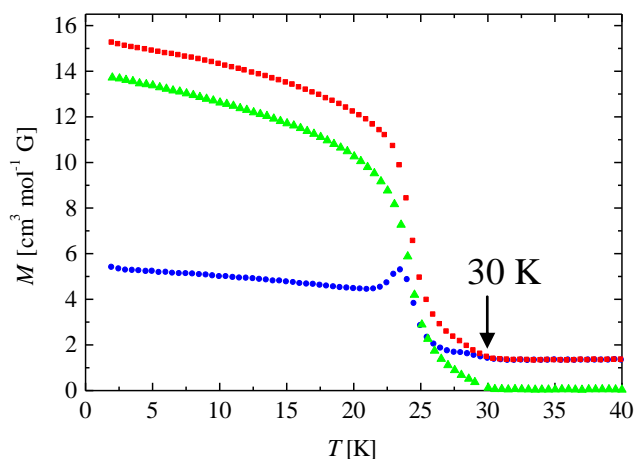


図 4：弱磁場下における  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の磁化の温度依存性。■：磁場冷却過程、●：ゼロ磁場冷却過程、▲：残留磁化過程。

最後に第五章において、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  におけるスピン平衡を媒介にした電荷揺動について述べる [5]。磁気測定から、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  が  $T_N = 38\text{ K}$  のフェリ磁性体であることがわかった。また、室温における  $\chi_M T$  の実測値が、 $\text{Fe}^{\text{III}} (S = 5/2) - \text{Fe}^{\text{II}} (S = 2)$  と  $\text{Fe}^{\text{III}} (S = 1/2) - \text{Fe}^{\text{II}} (S = 2)$  の中間の値であることから、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイトにおいて、 $S = 5/2$  と  $S = 1/2$  のスピン平衡が起きている可能性が示唆される。実際に、ESR スペクトルから、 $\text{Fe}^{\text{III}}$  の高スピン状態と低スピン状態の共存が、広い温度領域に亘って確認されている。さらに、それぞれ片側のみを  $^{57}\text{Fe}$  同位体に置換した、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  と  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルの解析から、常磁性相において  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  の間で電荷移動が確認された。 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$  は、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$  サイトの低スピン状態を媒介とすることで速いスピン平衡と価数揺動の協奏現象が起きていることが明らかとなった。

参考文献

- [1] N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi and Yu. Maeda, *Solid State Commun.* **120**, 165 (2001).
- [2] M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakano, Y. Uwatoko and J. Yamaura, *Solid State Commun.* **130**, 415 (2004).
- [3] K. R. Kunze, D. L. Perry, and L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* **16**, 594 (1977).
- [4] K. Kagesawa, A. Okazawa, M. Enomoto and N. Kojima, *Chem. Lett.* **39**, 872 (2010).
- [5] K. Kagesawa, Y. Ono, M. Enomoto and N. Kojima, *Polyhedron* **28**, 1822 (2009).