

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 影澤幸一

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 dithiooxalato (dto)を架橋とする鉄混合原子価錯体 $(n-C_3H_7)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]$ 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。この物質は 120 K 以上の高温相において $Fe^{III}S_6$ は低スピン状態、 $Fe^{II}O_6$ は高スピン状態であるが、120 K 以下の低温相になると Fe^{II} と Fe^{III} の間で電子が一斉に飛び移り、 $Fe^{II}S_6$ は低スピン状態、 $Fe^{III}O_6$ は高スピン状態になる。一般に $Fe^{III}S_6$ は低スピン状態、 $Fe^{III}O_6$ は高スピン状態をとることが知られている。モノチオオキサレート (C_2O_3S)で架橋された集積型金属錯体 $A[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ ($A =$ 対カチオン; $M = Zn, Mn, Fe$; $mto = C_2O_3S$)では Fe^{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 $Fe^{III}O_3S_3$ 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、 $Fe^{III}O_3S_3$ 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 10^{-7} s より速い時間スケールで入れ替わる動的スピン平衡が確認されている。本論文は、 Fe^{III} サイト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 $A[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ ($A =$ 対カチオン; $M = Zn, Mn, Fe$; $mto = C_2O_3S$)を開発し、メスバウアー分光法、電子スピン共鳴分光法 (ESR)、磁気測定、誘電応答測定などの物性測定手段を用いて、 $Fe^{III}O_3S_3$ のサイトにおける動的スピン平衡とそれに連鎖して起こる新規物性現象に関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 2 章では、 $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ の $Fe^{III}O_3S_3$ サイトにおける速いスピン平衡について報告している。 $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ では、X-band 電子スピン共鳴(ESR)分光の結果から、 $Fe^{III}O_3S_3$ サイト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を明らかにしている。 ^{57}Fe メスバウアースペクトルでは、ESR 分光から $Fe^{III}O_3S_3$ 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、1 本のダブレットのみが検出された。これは $Fe^{III}O_3S_3$ サイトにおいて高スピン状

態と低スピン状態が ^{57}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}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(動的スピントロクロスオーバー現象)が $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$ 秒の時間尺度で起きていることを明らかにしている。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3章では、 $(n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ ($n = 2\text{-}4$)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報告している。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を確認しているが、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、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ の配位子場に影響を与えていることを示唆している。さらに、 ^{57}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劇的に変化することを明らかにしている。

第4章では、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ 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報告している。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ では、 ^{57}Fe メスバウアー分光法から $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトで速いスピン平衡が起こっていること、磁気測定の結果からは30 K以下で磁気秩序化が起こることを明らかにしている。ところが、 ^{57}Fe メスバウアースペクトルの解析では、磁気秩序が生じる30 Kでは $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ サイトのスピンは常磁性状態であり、23 K以下で Fe^{III} のスピンは磁気秩序状態を示すことを明らかにした。このことは、30 Kでは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推論している。

第5章では、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ におけるスピン平衡を媒介にした電荷揺動について報告している。磁気測定からは、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ が $T_N = 38$ Kのフェリ磁性体であることを明らかにしている。また、室温における χ_{MT} 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ことを指摘している。実際、ESR スペクトルから、 Fe^{III} の高スピン状態と低スピン状態の共存を広い温度領域に亘って実証している。さらに、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ における Fe^{II} サイトおよび Fe^{III} サイトのうち、片側のみを ^{57}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 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}^{57}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ の ^{57}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 Fe^{II} と Fe^{III} の間で電荷移動に伴う原子価揺動が生じていることを明らかにしている。これらの結果より、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{mto})_3]$ では、 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_3\text{S}_3$ 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を証明している。

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、本論文では、集積型金属錯体 $(C_6H_5)_4P[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ において $Fe^{III}O_3S_3$ サイトにおける速いスピン平衡（動的スピントロクロオーバー現象）が $10^{-10} < \tau < 10^{-7}$ 秒の時間尺度で起きていることを見出したこと、 $(n-C_nH_{2n+1})_4N[Zn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ ($n = 2-4$) においてカチオンのサイズおよび温度によってスピン平衡の時間尺度が劇的に変化することを見出したこと、 $(C_6H_5)_4P[Mn^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ において $Fe^{III}O_3S_3$ サイトにおける速いスピン平衡（動的スピントロクロオーバー現象）が Fe スピンの磁気秩序化を抑制し、 Mn^{II} スピンと Fe^{III} スピンが異なる温度で磁気秩序化を起こすことを見出したこと、 $(n-C_4H_9)_4N[Fe^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ において $Fe^{III}O_3S_3$ サイトの低スピン状態を媒介とした $Fe^{III}O_3S_3$ サイトの速いスピン平衡と $Fe^{II}-Fe^{III}$ 間原子価揺動の協奏現象が起きていることを見出したことなど、 Fe^{III} サイトのスピン状態がスピントロクロオーバー領域にある集積型混合原子価錯体 $A[M^{II}Fe^{III}(mto)_3]$ ($A =$ 対カチオン; $M = Zn, Mn, Fe$; $mto = C_2O_3S$)の動的スピン平衡とそれに連鎖して起こる新規物性現象に関して系統的な研究を行ったものであり、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、本論文中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。