

論文審査の結果の要旨

氏名 施 哲 修

本論文は、Fe を錯体金属とするスピנקロスオーバー錯体[Fe(abpt)₂(NCS)₂]の分子パッキングの異なる特徴的な 4 種類の多形について、温度変化や光照射といった外部刺激による磁氣的性質の変化をとまなう Fe の低スピン(LS)状態から高スピン(HS)状態への転移の違いと分子パッキング構造の違いの相関を、放射光を用いた単結晶 X 線構造解析により明らかにし、分子の協力的相互作用がもたらす分子サイト選択的なスピン転移や結合異性体が発現することを見出し、この物質の光照射効果の多様性とその構造起源を明らかにしたものである。特に、高輝度放射光 X 線を用い、光誘起構造相転移の様子を、従来の原子配列ではなく、電子密度での構造情報により、光誘起構造相転移を支配する分子間の協力的相互作用を、原子や分子の結合形態を可視化することにより議論し、光照射効果によってもたらされる準安定構造と結合異性体の振る舞いとの関係についても詳細に明らかにしている。論文は 5 章よりなる。

第1章は序論である。ここでは、本論文の研究対象であるスピנקロスオーバー錯体の光誘起現象の研究、本研究の研究手法である光照射効果による構造物性研究である Photocrystallography、について、従来の研究を紹介しながら概観し、本研究の目的、本論文の構成について述べている。遷移金属錯体のひとつであるスピנקロスオーバー錯体は温度や光によって遷移金属の電子状態が変化し、磁氣的性質や光学的性質が変化する物質である。本研究で対象とするFeのスピנקロスオーバー錯体、trans-[Fe(abpt)₂(NCS)₂]は、分子のパッキングの違いにより、A~Dの4種類の多形が合成された物質である。いずれも、熱的なスピנקロスオーバー転移が異なる転移温度で起こることが、磁気感受率の測定から明らかにされている。特に、CタイプとDタイプは、2段階のスピנקロスオーバー転移を示し、錯体分子間に複数の相互作用が存在することを示唆している。本論文ではCタイプとDタイプのスピנקロスオーバー転移に着目し、光誘起の構造変化を、電子密度レベルで構造可視化し、その複雑な分子間の協力相互作用を直接観察することで、分子パッキングと光誘起のLS-HS転移の相関を解明することを目的としている。

第2章は実験法とデータ解析法の原理についての記述である。X 線回折法の基礎、X 線回折データを用いた電子密度解析の手法へのマキシマムエントロピー法 (MEM) の応用、得られた電子密度から静電ポテンシャルを可視化する方法について概説している。本研究で行った、放射光を用いた単結晶 X 線回折データの実験の手順と使用した実験装置について、特に光誘起現象のその場観測の方法についても詳細に記述している。

第3章では、Cタイプの多形について、光誘起のスピנקロスオーバー転移により、コメンシュレイト構造へ相転移が起こり、その起源が、2種類の Fe 錯体分子のサイト選択的なスピנקロスオーバー転移にあることを解明している。本章では原子配列モデル、実験に用いた試料の作成方法、UV-VIS 分光、並びに X 線回折データ解析、熱的に誘起されたスピン励起状態 TIESST の構造と光誘起されたスピン励起状態 LIESST の構造を原子

レベルと電子密度レベルの双方からから明らかにしている。

第4章では、Dタイプの多形について光誘起構造相転移について明らかにしている。このDタイプの照射効果について、36%の分子はHS状態にスピントスオーバー転移し、残りが結合異性体へと転移する準安定状態が存在することを25Kで見出した。さらには、照射をやめると、HS状態はLS状態へと転移し、結合異性体はそのままである第2の準安定状態へ転移することも明らかにした。この第2の準安定状態は約110Kまで保持されることもわかった。これらの複雑なスピントスオーバー転移の起源が、水素結合を介した分子間の協力的相互作用であることを、電子密度から得られた静電ポテンシャルによって明らかにした。

第5章は、総括である。

なお、本論文の第2、3、4章は、許朝富、王瑜、加藤健一、杉本邦久、金延恩、高田昌樹、等との共同研究であるが、論文提出者が主体となって測定および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上、本論文は、分子パッキングの異なる多形に特徴的な、光誘起スピントスオーバー転移現象について、電子密度レベルでの構造研究から、錯体分子間の協力的相互作用との関連を精緻に明らかにした。そして、分子パッキングに基づくスピントスオーバー錯体分子の光誘起材料設計の可能性を示した点で、物質科学の発展に寄与するところが大きく、よって博士（科学）の学位を授与できると認める。