

論文審査の結果の要旨

氏名 中川 幸祐

分子磁性体であるシアノ架橋型金属錯体は、水分子を含むことから高いイオン伝導性を示すことが期待され、イオン伝導性と磁気秩序の関係を調べるのに適した系であると言える。本論文では、シアノ架橋型金属錯体における電気伝導性を検討し、2つのヘキサシアノ金属錯体が良いプロトン伝導体であることを見出し、磁気秩序がプロトン伝導性に影響する現象を観測している。また、電気伝導性を検討したオクタシアノ金属錯体について、分子軌道計算を用いて配位構造が磁気特性に影響することを示している。

本論文は全6章からなる。

第1章は、序論である。本論文の研究背景として、これまでのシアノ架橋型金属錯体の研究例を示し、その構造の特徴および機能性について述べている。また、イオン伝導性に関する理論的な事項やその研究状況を述べている。以上の点を踏まえ、強磁性とイオン伝導性が共存する系を見出すためにシアノ架橋型金属錯体を用いることの優位性を述べ、本論文の意義を示している。

第2章では、種々のヘキサシアノ金属錯体の電気伝導性について述べられている。この中で、 $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ 錯体は高い伝導性を示し、様々な温度・湿度の条件における伝導度測定の結果より、その伝導性の由来がプロトン伝導であることを明らかにしている。また、構造解析の結果より、その伝導機構はプロトンが3次元水素結合ネットワークを介して隣接する水分子へと移る Grotthuss 機構であると結論付けている。室温におけるイオン伝導度の値から、 $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ 錯体は超イオン伝導体であり、強磁性と高イオン伝導性が共存する系であることを見出している。

第3章では、ヘキサシアノ金属錯体 $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ における磁気相転移とイオン伝導性の関係を述べている。 $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ 錯体は $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ 錯体同様、室温において高い伝導性を示し、超イオン伝導体であることを見出している。また、 $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ 錯体の構造が $\text{Co}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ 錯体と類似していると考えられることから、その伝導機構は Grotthuss 機構によるものであると推定している。さらに、 $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$ 錯体において伝導度の温度依存性を調べることにより、イオン伝導の活性化エネルギーが 310 K 付近で変化することを示している。この活性化エネルギーの変化する温度が磁気相転移温度と一致していることから、磁気秩序とイオン伝導性がカップリングした現象であることが示されている。これは、磁気秩序とイオン伝導性がカップリングした初めての例であると結論付けている。

第4章では、オクタシアノ金属錯体の電気伝導性と構造について述べられている。4種類のオクタシアノ金属錯体について、X線構造解析により得られた構造をもとにプロトン源となる水分子の位置や水素結合ネットワークに関して考察している。その結果、高いイオン伝導性を実現するには錯体全体に広がった水素結合ネットワークが必要であると結論付けている。

第5章では、第4章で述べたオクタシアノ金属錯体のうち、2種類の化合物 $\text{Mn}^{\text{II}}_2[\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$

(3-pyridinemethanol)₈·2H₂O および Mn^{II}₂[Nb^{IV}(CN)₈](3-aminopyridine)₈·2H₂O の構造と磁気特性について述べられている。2つの化合物の構造は類似した骨格を形成しているが、金属イオン周りの配位構造が大きく異なることを X 線構造解析により明らかにしている。また、これら 2つの化合物はフェリ磁性体であり、磁気相転移温度はそれぞれ Mn₂[Nb(CN)₈](3-pyridinemethanol)₈·2H₂O が 24 K、Mn₂[Nb(CN)₈](3-aminopyridine)₈·2H₂O が 43 K であることを明らかにしている。さらに、結晶構造に基づいた分子軌道計算を行うことにより、この磁気相転移温度の違いが配位構造の違いに起因することを明らかにしている。

第 6 章では、本論文を総括するとともに、今後の展望が述べられている。

以上、本論文では、含水分子磁性体であるシアノ架橋型金属錯体の高プロトン伝導性を示すとともに、プロトン伝導性と磁気秩序のカップリングという新しい現象について述べられている。これらの結果は、機能性磁性体の発展に貢献するものであると判断され、審査委員全員の賛同により認められた。

なお、本論文第 5 章は、井元健太、宮原弘行、大越慎一との共同研究であるが、本論文提出者が主体となって実験の実施、データの解析、考察を行っており、研究への寄与は十分であると判断される。

従って、博士（理学）の学位を授与できると認める。