

論文審査の結果の要旨

氏名 井元 健太

本論文は全 5 章より構成されており、第 1 章は研究の背景と目的、第 2 章は Fe^{II} と $[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ を構築素子とした光誘起スピントスオーバー強磁性体の単結晶試料の合成と室温における単結晶構造解析、第 3 章は Fe^{II} と $[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ 、4-メチルピリジン を構築素子とした 2 段階スピントスオーバー光強磁性体、第 4 章は Mn^{II} と $[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ を構築素子とし、有機配位子として 4-アミノピリジンを導入した分子磁性体におけるメタ磁性と超イオン伝導の共存、第 5 章は研究結果のまとめおよび今後の展望について述べている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、本研究の背景が述べられており、シアノ架橋型金属錯体の優位性が外場応答性や設計性といった観点から説明されている。また、スピンをもたない低スピン状態 ($S=0$) とスピンを有する高スピン状態 ($S=2$) の間をスイッチングする Fe^{II} スピントスオーバー現象が分子メモリーやセンシングへの応用が期待される機能であること、論文提出者が関わった研究成果である光誘起スピントスオーバーに基づく強磁性の発現が世界初のことであり、さらなる研究の発展が期待されていることを述べている。加えて、イオン伝導は固体燃料電池などに応用されている優れた機能であり、イオン伝導と強磁性の共存する新たな物質系の必要性などを論じている。

第 2 章では、 Fe^{II} と $[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ を構築素子とした 3 次元ネットワーク構造を有する世界初の光誘起スピントスオーバー強磁性体の単結晶試料の合成と室温における単結晶構造解析の結果を示している。単結晶構造解析の結果、光誘起スピントスオーバー強磁性体と同じ結晶構造を有する単結晶であることが確認され、室温における詳細な結晶構造の特定に成功している。

第 3 章では、 Fe^{II} と $[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ からなる新たな分子磁性体を構築し、本化合物が 2 段階のスピントスオーバー現象を示すとともに、光誘起スピントスオーバー強磁性を発現することを見出している。本化合物は Fe と Nb が 3 次的に架橋したネットワーク錯体であり、磁化率の温度変化において 2 段階の転移現象が発現し、紫外可視吸収スペクトルからスピントスオーバー現象が起こっていることを示唆している。また、磁化率の挙動の熱力学的なモデルによる解析が行われている。そして、低温において常磁性を示す本化合物に 532 nm の光を照射することにより、自発磁化が生じ、磁気相転移温度 14 K、保磁力 2300 Oe の強磁性体へと光変化することを見出している。紫外可視吸収スペクトルの光照射測定から光誘起スピントスオーバー現象が起こっていることを確かめており、本化合物において光照射により Fe^{II} 低スピン状態 ($S=0$) から Fe^{II} 高スピン状態 ($S=2$) への光誘起スピントスオーバーが起こり、光生成した Fe^{II} 高スピン ($S=2$) と Nb^{IV} ($S=1/2$) の間にシアノ基を介した強い超交換相互作用が働くことにより強磁性体へと変化するという光誘起スピントスオーバー強磁性が発現することを見出している。

第 4 章では、 Mn^{II} と $[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ を構築素子とし、有機配位子として 4-アミノピリジンを導入した分子磁性体を構築し、メタ磁性と超イオン伝導が共存する系の構築に成功している。

本化合物は、Mn と Nb がシアノ基によって交互に架橋された 2 次元レイヤー構造を形成しており、結晶構造中にピリジン環の N 原子がプロトン化した 4-アミノピリジニウムイオンを含んでいる。また、本化合物中には Mn に配位した配位水と結晶水、4-アミノピリジニウムイオンからなる 1 次元の水素結合ネットワークが形成されている。磁化温度曲線の測定の結果、本化合物は低磁場では磁化の極大が観測されたが、磁場を高くすると温度減少とともに磁化が単調に増加するという挙動を示す。この振る舞いは低磁場では反強磁性体であるが、磁場を上げるとスピントリップにより強磁性になるメタ磁性体に典型的な挙動であり、本化合物がメタ磁性体であることを示唆している。飽和磁化の値により Mn と Nb のスピン間に反強磁性的な磁気相互作用が働き反平行に配列したフェリ磁性体であることが判明したことから、レイヤー内では Mn と Nb が反平行に配列し、各レイヤーの磁気モーメントは低磁場では反平行に配列し、高磁場では平行になるというスピン配置であることを明らかとしている。また、イオン伝導を測定した結果、322 K で $4.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ という高いイオン伝導度を示し、本化合物が超イオン伝導体であることを観測している。また結晶構造の水素結合ネットワークから、本化合物のイオン伝導が Mn のルイス酸性により配位水から脱離しやすくなったプロトンが配位水と結晶水、4-アミノピリジニウムイオンからなる 1 次元の水素結合ネットワークを介して運ばれてイオン伝導を示す Grotthuss メカニズムによるものと考察している。

第 5 章は、オクタシアノ架橋金属錯体を用いた光誘起スピントロニクスオーバー強磁性やイオン伝導とメタ磁性の共存系という新規機能性を見出した本論文の研究結果のまとめ、および更なる高機能化や新機能の実現に向けた今後の展望を述べている。

本論文では、スピントロニクスを示し、低温で 473 nm の光を照射することにより強磁性を発現する世界初の光誘起スピントロニクスオーバー強磁性体の単結晶の合成、二段階転移を示す光磁性体の構築、オクタシアノ金属錯体を用いた超イオン伝導を示す強磁性体の合成に成功し、新規機能性を合理的な指針のもと見出している。さらに、光誘起スピントロニクスオーバー現象は新たなメカニズムによる光磁性現象として、今後の光スイッチング現象に関する研究の推進に重要な結果であり、物理化学、錯体化学の分野のみならず、物性物理の分野など広範な分野の進展に役立つことが期待される。なお、本論文の第四章は中川幸祐、宮原弘行、大越慎一との共同研究であり、既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験、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。

以上の理由から、博士（理学）の学位を授与できると認める。