

Fundamental study of electronic pyroelectricity on valence-tautomeric molecular crystals

プリタム, サドゥーカーン

<https://hdl.handle.net/2324/4495995>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (理学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名	Sadhukhan Pritam					
論 文 名	Fundamental study of electronic pyroelectricity on valence-tautomeric molecular crystals (原子価異性分子結晶の電子焦電性に関する基礎研究)					
論文調査委員	主 査	九州大学	先導研	教授	氏名	佐藤 治
	副 査	九州大学	理学研究院	教授	氏名	酒井 健
	副 査	九州大学	理学研究院	教授	氏名	大場 正昭

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

強誘電体や焦電体のように極性構造を有しその分極特性を外部刺激により制御できる物質（分極制御物質）は、センサーやエネルギー変換素子をはじめ様々な先端デバイスへの応用が可能でありこれまでに数多くの物質が開発されてきた。分子性の強誘電体や焦電体の開発も大きく進展している。また最近、分極制御物質開発の新しいアプローチとして、分子内電子移動を示す原子価異性錯体の合成と、結晶エンジニアリングに基づく分子配向制御を複合する手法が提案され、電子移動に基づく新しい分極制御物質（電子焦電体）が開発された。原子価異性錯体の電子移動温度は分子修飾により制御可能であるため、一般的な強誘電体と異なり分極スイッチング温度の調整が容易である。また、スピン転移をはじめとした様々な外場応答機能を分極制御機構として導入することにより、これまでにない優れた分極機能を実現できる可能性がある。本研究では、スピン転移及び電子移動を示す金属錯体の設計・開発とキラル配位子を利用した分子配向制御を複合することで、スピン転移及び電子移動に基づき温度や光で分極がスイッチする新しいタイプの分極制御物質を開発することを目指し検討を行った。博士論文の各章の内容と審査結果を以下に示す。

第 1 章では、本研究の背景、分子性強誘電体・焦電体に関する最近の研究の進展、及び本論文の構成が概説されている。

第 2 章では、鉄(III)錯体のスピン転移を利用した分極制御物質の開発を検討した。キラル配位子を用いて極性構造を有する [FeCo] 錯体 [(Fe(RR-cth))(Co(SS-cth))(μ -dhbq)](PF₆)₃ (cth = 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane、dhbq = deprotonated di-hydroxy benzoquinone) を合成し、スピン転移に伴う分極の変化を検討した。磁化率の測定により [FeCo] 錯体が、約 90K で協同的なスピン転移を示すこと、及び鉄と架橋配位子間に反強磁性相互作用が働き、低温相 [Fe³⁺_{LS}-dhbq³⁻-Co³⁺_{LS}] (LS = 低スピン) と高温相 [Fe³⁺_{HS}-dhbq³⁻-Co³⁺_{LS}] (HS = 高スピン) のスピン量子数(*S*)がそれぞれ *S* = 0 および *S* = 2 であることを明らかにした。また、[FeCo] 錯体の分極特性を解明するために焦電流の測定を行い、80 K と 120 K の間で分極が約 0.48 $\mu\text{C cm}^{-2}$ 変化することを示した。鉄と架橋配位子が強い共有結合性を有し、スピン転移に伴う電荷の再分布が配位子の軌道にまで広がっていることを量子化学計算により明らかにし、この特性がスピン転移に伴う双極子モーメントの変化に寄与していると結論付けた。さらに、高温相での焦電測定によりスピン転移温度 (90 K) 以上の温度 (100 K ~ 300 K) においても焦電流が観測され、120K と 300 K の間での分極の変化が約 0.67 $\mu\text{C cm}^{-2}$ であることを示した。この現象を解明するために赤外吸収スペクトル、及びメスバウアースペクトルの測定を行い、温度上昇に伴い Fe³⁺_{HS} から架橋配位子への電子移動が誘起されていることを

明らかにした。

第3章では、温度及び光誘起電子移動を利用した分極制御物質の開発を検討した。キラル配位子を用いて極性構造を有する[CoGa]錯体 $[(\text{Co}(\text{RR-cth})(\text{Ga}(\text{SS-cth}))(\mu\text{-dhibq}))(\text{PF}_6)_3]$ を合成し、その分極特性を調べた。磁気特性、及び X 線吸収スペクトルの測定により、[CoGa]錯体が約 220 K でコバルト-配位子間電子移動 (原子価異性) を示し、電子状態が $[\text{Co}^{3+}_{\text{LS}}\text{-dhibq}^3\text{-Ga}^{3+}]$ (低温相) から $[\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}\text{-dhibq}^2\text{-Ga}^{3+}]$ (高温相) に変化することを明らかにした。また、量子化学計算により低温相と高温相における[CoGa]錯体の双極子モーメントがそれぞれ 0.1 デバイと 9.2 デバイであることを明らかにした。さらに、焦電特性の測定を行い、原子価異性相転移温度で焦電流が観測され、電流の向きが分子内電子移動により予想される方向と一致することを確認した。これらの結果に基づき、コバルト-配位子間電子移動により[CoGa]錯体結晶の分極の大きさが変化することを明らかにした。また、光磁気特性の測定により、[CoGa]錯体に低温で光 (532 nm) を照射することにより配位子からコバルトへの電子移動が誘起され準安定状態 $[\text{Co}^{2+}_{\text{HS}}\text{-dhibq}^2\text{-Ca}^{3+}]$ として保持できることを見出した。この現象を電氣的に検出するために透明電極を用いて光照射を行い、光照射後に温度を上げながら電流の検出を試みた。その結果、準安定相から基底状態に緩和する温度で電流を検出することに成功し、[CoGa]錯体が熱及び光エネルギーを電気エネルギーに変換できることを明らかにした。

第4章では、コバルト錯体と鉄錯体の複合化による分極制御物質の開発を目指した。コバルト錯体 $[\text{Co}(\text{pheniox})(\text{rac-cth})](\text{AsF}_6)$ ($\text{H}_2\text{pheniox} = 9, 10\text{-dihydroxyphenanthrene}$) を合成し、単結晶構造解析により極性構造を有することを明らかにした。また、磁気特性及び赤外吸収スペクトルの測定により、コバルト錯体が約 230 K で原子価異性相転移を示し、温度変化により分子内電子移動に基づく分極変化を示すことを見出した。さらに、より大きな分極変化を実現することを目指し鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{pheniox})(\text{SS-cth})](\text{AsF}_6)$ とコバルト錯体 $[\text{Co}(\text{pheniox})(\text{RR-cth})](\text{AsF}_6)$ の複合化を検討した。単結晶構造解析により合成した物質 $[\text{Co}(\text{pheniox})(\text{RR-cth})][\text{Fe}(\text{pheniox})(\text{SS-cth})](\text{AsF}_6)_2$ が極性構造を有することを明らかにした。また、磁気特性の測定により約 225 K で原子価異性相転移が誘起され、温度変化により、電子移動に基づく分極変化を示すことを明らかにした。コバルト錯体 $[\text{Co}(\text{pheniox})(\text{rac-cth})](\text{AsF}_6)$ は隣接するコバルト錯体が逆向きに配向しているため双極子モーメントがほぼ打ち消しあうのに対し、複合錯体 $[\text{Co}(\text{pheniox})(\text{RR-cth})][\text{Fe}(\text{pheniox})(\text{SS-cth})](\text{AsF}_6)_2$ では双極子モーメントの変化が打ち消しあわず、より大きな分極変化を誘起できることを明らかにした。以上の結果に基づき、キラル配位子を利用した共結晶化が分極制御物質の開発手法として有効であると結論付けた。

第5章では、博士論文のまとめが記述されている。

以上本研究は、光や温度により分極特性を制御できる電子移動型分極制御物質の開発とその電子状態の解明を行ったものであり、卓越した研究業績と認められる。よって、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。