

Investigation of Magnetoelectric Effects in μ_3 -oxo-bridged Polynuclear Transition Metal Complexes

徐, 文煌

<https://hdl.handle.net/2324/7182300>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 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	徐 文煌				
論 文 名	Investigation of Magnetoelectric Effects in μ_3 -oxo-bridged Polynuclear Transition Metal Complexes (μ_3 -オキソ架橋遷移金属多核錯体の電気磁気効果)				
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	理学院	教授	氏名 酒井 健
	副 査	九州大学	理学院	教授	氏名 恩田 健
	副 査	九州大学	理学院	教授	氏名 大場 正昭

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

電場、温度、圧力等の外部刺激によって電気分極特性を制御可能な物質は記録材料、エネルギー変換材料、センシング材料をはじめとした幅広い応用を有し、新物質開発や新機能開拓を目指した研究が盛んに行われている。最近では、電場・温度・圧力制御に加えて、磁場や光等の非従来型の外場による電気分極制御に関する研究が注目されている。TbMnO₃をはじめとした様々なマルチフェロイック物質において磁場による電気分極制御が実現され、電気磁気効果を示す物質開発の基盤が確立されつつある。しかし、これまでの磁場・光制御の研究対象は酸化物が中心であり、磁場応答性や光応答性を有する分子性分極制御物質の開発研究は少ない。また、電気磁気効果を示す単一分子の開発は将来のナノデバイスの作製に向けて重要な研究課題であるが、同分野の研究はあまり進展していない。本研究では、金属間に磁氣的相互作用が働いている多核金属錯体に着目し、単一分子で優れた電気磁気効果を示す新物質を開発することを目指し検討が行われた。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、本論文の背景、分子性分極制御物質の電気磁気効果に関する研究の進展、並びに本博士論文の構成が概説されている。

第 2 章では、金属間に反強磁性相互作用が働き電荷が局在化している三核鉄錯体 [Fe₃O(piv)₆(py)₃] (錯体 **1**, piv = pivalate, py = pyridine) の電気磁気効果について検討が行われた。三核鉄錯体に磁場を印加し、強磁性配列に伴う電荷の非局在化を利用して分極を制御することを目指した。錯体 **1** は Coppens らによって報告されたクラス II の混合原子価金属錯体である。極性結晶構造(*P*2₁)を有し、電荷が局在化した低温での鉄の酸化数は[Fe³⁺ Fe³⁺ Fe²⁺]である。温度を上げると局在 - 非局在転移が誘起され酸化数は[Fe³⁺ Fe^{2.5+} Fe^{2.5+}]に変化する。本研究では錯体 **1** の局在 - 非局在転移に伴う電気分極の変化を調べるために焦電流の測定を行った。その結果、約 130 K で相転移が誘起され分極電流が検出されることを明らかにした。測定された電流値の積分により転移に伴う分極変化が約 80 nC/cm² であることを明らかにした。量子化学計算により構造変化による分極変化が小さいこと、並びに約 130 K で観測された分極変化は主に電子分極の変化に由来することを明らかにした。次に、磁場による強磁性的スピン配列の生成および電荷の非局在化に基づく電気分極制御を目指して磁場効果を検討した。その結果、約 45 T までの磁場印加では明確な分極電流は観測されないことを明らかにした。強磁性的スピン配列の実現に必要な磁場を計算により見積もり、磁場を

約 200 T 以上に設定することにより分極制御が可能であること、及び分極変化が多段階に誘起されることを示した。以上の検討から、より強い磁場を利用することで錯体 **1** の電気磁気効果を検出できる可能性がある結論した。

第 3 章では、マンガン亜鉛五核錯体の電気磁気効果について検討が行われた。非共線的 (non-collinear) にスピンの配列した磁性物質において Katsura-Nagaosa-Balatsky (KNB) 機構による電気分極の発生が報告されている。本研究ではこのメカニズムを多核金属錯体に応用することで、磁場による分極制御を実現することを目指した。着目した分子は $[\text{Mn}_3\text{Zn}_2\text{O}(\text{Me-Salox})_3(\text{N}_3)_6\text{Br}_2][\text{NEt}_4]_3$ (錯体 **2**, Me-salox = methysalicylaldoxime, NEt_4 = Tetraethylammonium, Mn^{3+} ($t_{2g}^3e_g^1$:高スピン), Zn^{2+} ($t_{2g}^6e_g^4$:反磁性))。錯体 **2** の Me-salox を salox (salox = salicylaldoxime) に置き換えた錯体は既に報告されており、コア部分である $[\text{Mn}_3\text{O}]^{7+}$ 中の三つの Mn^{3+} のスピンの非共線的に配列していることが明らかにされている。しかし、得られる結晶のサイズが小さく物性評価が難しいため、本研究では錯体 **2** を新たに合成しその電気磁気特性を評価した。錯体 **2** は極性構造 ($R3c$) を有し、結晶学的 3 回回転軸がマンガン亜鉛五核錯体の C_3 軸と一致していることを明らかにした。また、三つの Mn^{3+} イオンは結晶学的に等価であり、 Mn^{3+} イオンのヤーン・テラー軸と五核錯体の C_3 軸との角度が約 8 度であることを明らかにした。磁気測定により、 Mn^{3+} イオン間に強磁性相互作用が働きスピン量子数が $S = 6$ であること、および低温で単分子磁石挙動を示すことを示した。磁気ヒステリシスは 2 K 以下で観測された。さらに錯体 **2** の磁場効果を検討し、磁場により分極電流が誘起されることを明らかにした。分極電流は磁場 (H) の向きと磁場の時間に対する一次微分 (dH/dt) の両方に相関していることから、錯体 **2** が非線形の電気磁気効果を示す五核錯体であると結論した。

第 4 章では、2-3 章の結果を総括した。

以上本研究では、非線形電気磁気効果を示す多核金属錯体の開発とその構造・電子状態の解明が行われた。本研究成果は非線形電気磁気効果を示す単一分子開発のための設計指針を与えるものであり、優れ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。