金属錯体の物性化学 スピン・光・電荷の相乗効果による新しい物性現象

物質科学の多次元座標

私たちの眺めている物質は常温・常圧という一点にすぎない



1

【多重極端条件で眺めた固体ヨウ素: 圧力誘起分子解離】 1気圧, 7.4万気圧, 15.3万気圧における固体ヨウ素の電子分布

高圧下X線構造解析によ る固体ヨウ素の電子分布 の圧力変化



0.1 MPa

固体ヨウ素は21万気圧 を超えると分子内と分子 間の化学結合が等価に なり、金属になる。

1 GPa = 1**万気圧**



7.4 GPa



藤久裕司,高圧力の科学と技術,5,160 (1996).









50 mm





天谷喜一,石塚守,清水克哉,他,固体物理,28,435 (1993).

固体酸素は高圧下で超伝導になる



100万気圧かけると酸素は金属となり、0.5 Kで超伝導体となる

清水克哉, 高圧力の科学と技術, **10**, 194 (2000).

超伝導を示す元素(単体)



ランタ ノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
アクチ ノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

小川桂一郎、小島憲道 編、新版『物性化学の基礎』、講談社 (2010)

高次な多重機能性の概念

~分子集合体から高度な機能性を発現させるために~



高度な機能性 (A + B, B + C, A + C, A + B + C)



『低次元導体』鹿児島誠一(裳華房, 2000)

(B + C) 電荷とスピンの相乗効果: λ-(BETS)₂FeCl₄の磁場誘起超伝導





図4 λ-(BETS)₂FeCl₄の抵抗の磁場変化。磁場方向は伝導而に平行。

宇治進也 固体物理, Vol. 36, No. 6, (2001)



(A) 光(光学特性) Cs₂[Au^IC1₂][Au^{III}C1₄]の色 黄金色の起源: Au(I)からAu(III)への電荷移動遷移 (IVCT)



Metallic state of Cs₂[Au^{II}₂][Au^{III}₄]

16 600 14} P = 6.5 GPa550 \odot 12) 500 \odot 10 Q, 450ł ø. Au(II) ē. $\rho / 10^{2} \Omega \, {\rm cm}$ 00000 8 金属相 400 6 00599 Au(I, III) 350 O, 4 準安定金属相 Au(II) 300 00000000000000 \odot 350 300 400 450 12 8 10 6 Ω T/KP/GPa

N. Kojima, et al., Solid State Commun. 73, 743(1990)

N. Kojima, et al., J. Am. Chem. Soc., **116**, 11368 (1994).

P-T phase diagram of $Cs_2[Au^{II}_2][Au^{III}_4]$



放射光を用いたX線構造解析

 $P = 0 \sim 14 \text{ GPa}$ $T = \text{r.t.} \sim 1000 \text{ K}$



The cubic anvil type high-pressure apparatus (MAX90) in the National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba, Japan.



N. Kojima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 1445(2000).

日本で出来ない実験を求めて ドイツで行なった実験(1993)

三重苦の条件

- ・原子炉を必要とする実験
- ・超高圧下(10万気圧)の実験
- ・極低温下(-270℃)の実験

原子炉(ベルリン)で中性子を照射して 作製した同位体(¹⁹⁷Pt, 寿命:18時 間)をアウトバーンでマールブルク大 学まで運んで超高圧・極低温下で金 化合物の原子核の状態を調べる実験 を行なった。

極端条件を克服して真理の女神の姿が分かったときの喜び





¹⁹⁷Au Mössbauer spectra of Cs₂[Au^IX₂][Au^{III}X₄] under high pressures



S.S. Hafner, N. Kojima, et al., Phys. Lett. A, 192, 384 (1994).

Cs₂[Au^IBr₂][Au^{III}Br₄]の光誘起原子価転移 レーザー光(Au^I→Au^{III}電荷移動遷移)による絶縁相の消失と金属相の出現



X. J. Liu, Y. Moritomo, N. Kojima, et al., *Phys. Rev.* B, **61**, 20 (2000).

A(光) + B(電荷)

Cs₂[Au^IBr₂][Au^{III}Br₄]を光で絶縁体から金属に変換する



X. J. Liu, Y. Moritomo, N. Kojima, et al., *Phys. Rev.* B, **61**, 20 (2000).

Fe(II)錯体の3d電子配置





P. L. Franke, et al. *Inorganica Chimica Acta*, **59** (1982) 5S. Decurtins et al. *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984) 1

光誘起スピンクロスオーバー転移を用いた 光分子メモリーの模式図



[Fe^{II}(R-trz)₃]A₂-nH₂Oのスピンクロスオーバー転移



透明スピンクロスオーバー錯体膜を作る



(1)透明スピンクロスオーバー錯体膜の開発

(2) 透明スピンクロスオーバー錯体膜によるプロトンの流れの可視化



pH 4.5 : $T_{1/2} = 290$ K

pH 8.5 : $T_{1/2} = 390$ K



X.J. Liu, Y. Moritomo, N. Kojima, et al. J. Phys. Soc. Jpn. (2003)

光誘起高スピン状態の凝縮相の出現



集積型金属錯体におけるスピン転移のスイッチング機能 スピン・光・電荷の相乗効果の探索



Fe₂[Nb(CN)₈](4-pyridinealdoxime)₆·2H₂Oに おける磁化率の温度変化





(b)Fe₂[Nb(CN)₈](4-pyridinealdoxime)₆·2H₂Oにおける 光誘起磁気ヒステリシス。保磁力:240 Oe。 $T = 2 K_{\circ}$



S. Ohkoshi, et al., Nature Chemistry (2011)







O. Sato, Y. Einaga, T. Oyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, J. Electrochem. Soc., 114, L11 (1997)



M. Itoi, M. Enomoto, N. Kojima, et al., Solid State Comm., 130, 415 (2004).

B(電荷)+C(スピン) (*n*-C₃H₇)₄N[FeFe(dto)₃]の電荷移動相転移



N. Kojima, et al., *Solid State Commun.***120**, 165 (2001)

$(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}(dto)_3]の⁵⁷Fe Mössbauerスペクトル$



N. Kojima, et al., *Hyperfine Interactions*, **156-157** (2004)

 $(n-C_{3}H_{7})_{4}N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_{3}] (dto = C_{2}O_{2}S_{2})の電荷移動相転移$ スピンエントロピーの差が電荷移動の駆動力



$(n-C_nH_{2n+1})_4N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)_3]の強磁性と電荷移動相転移の対イオンサイズ効果$



M. Itoi, N. Kojima, et al., Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 1198 (2006)

A(光)+B(電荷)+C(スピン)の相乗効果

分子設計:層間分子の光異性化が電荷移動の駆動力となる



N. Kida, M. Enomoto, N. Kojima, et al., J. Am. Chem. Soc. 131, 212 (2009)



* S. Bernard, P. Yu, Adv. Mater., 12, 48 (2000).

(SP)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃] の UV-vis 吸収スペクトル (KBrペレット)

N. Kida, M. Enomoto, N. Kojima, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 212 (2009)





(SP)[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]の光磁性 N. Kida, N. Kojima, et al., J. Am. Chem. Soc. 131, 212 (2009) UV (350 nm, 40 mW/cm⁻¹) 照射@300 K 後測定 1000 1000 1000 fcm 5 K 2 h 0 h 4 h rm 800 800 800 $M (\mathrm{cm}^3 \mathrm{mol}^{-1} \mathrm{G})$ $M (\mathrm{cm}^3 \mathrm{mol}^{-1} \mathrm{G})$ zfcm $M (\mathrm{cm}^3 \mathrm{mol}^{-1} \mathrm{G})$ Δ 600 22 K 600 600 $H = 30 \, {\rm G}$ 400 400 400 200 200 200 0 0上 0 = 15 30 30 30 5 10 20 25 5 15 2025 5 15 2025 10 10 $T(\mathbf{K})$ $T(\mathbf{K})$ $T(\mathbf{K})$ 5.2 5.0 H = 5000 G4.8 20 5.0 20 $\chi_{\rm M}T \, ({\rm cm}^3 {
m mol}^{-1} {
m K})$ $\chi_{\rm M}T \, ({\rm cm}^3 {
m mol}^{-1} {
m K})$ UV VIS and Δ 4.8 4.6 $\chi_{\rm M} T \, ({\rm cm}^3 {
m mol}^{-1} {
m K})$ \mathbf{N} 15 red open form (OF) 15 yellow close form (CF) 4.4 4.6 $\chi_{\rm M} T \, ({\rm cm}^3 {
m mol}^3)$ 4.2 4.4 10 10 H 4.0dunding 4270 80 90 100 50 60 60 70 80 90 100 50 F H 5 5 $T(\mathbf{K})$ $T(\mathbf{K})$ 0 0 50 150 200 250 300 50 100 150 200 250 300 100 $T(\mathbf{K})$ $T(\mathbf{K})$

紫外光照射によるスピン状態の変化



 A相
 温度変化による電荷移動相転移が起きる

 B相
 "

 起きない

SPの光異性化を発火点としたFe(II)-Fe(III)間電荷移動相転移



N. Kida, M. Enomoto, N. Kojima, et al., J. Am. Chem. Soc. 131, 212 (2009)

有機·無機複合錯体:Co4(OH)7(DAE)0.5·3H2O(DAE:diarylethene)



ジアリールエテン



ジアリールエテン(DAE)の光異性化

◎光異性化によるπ電子系の変化





K. Matsuda et al., J. Am. Chem. Soc., 122(2000)7195

光照射の効果

開環体挿入物質に紫外光を照射
 – Shoulderの発現(矢印の部分)
 照射条件 ハロゲンランプ
 313 nm (40 mW/cm²)
 20 時間



開環体光照射時のスペクトル変化

M. Okubo, et al., Solid State Commun. 134 (2005) 777



強磁性転移温度と層間距離



H. Shimizu, N. Kojima, et al., Inorg. Chem., (2006)

光とスピンの相乗効果:有機・無機複合錯体における強磁性の光スイッチ



H. Shimizu, M. Okubo, M. Enomoto, N. Kojima, Inorg. Chem., 45, 10400 (2006).